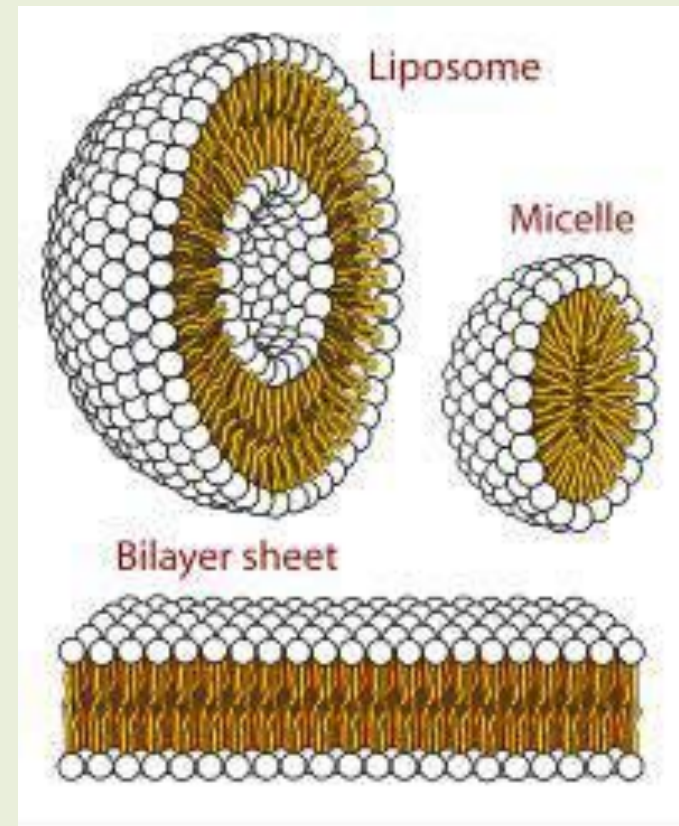


Лекція 6.

Ліпіди

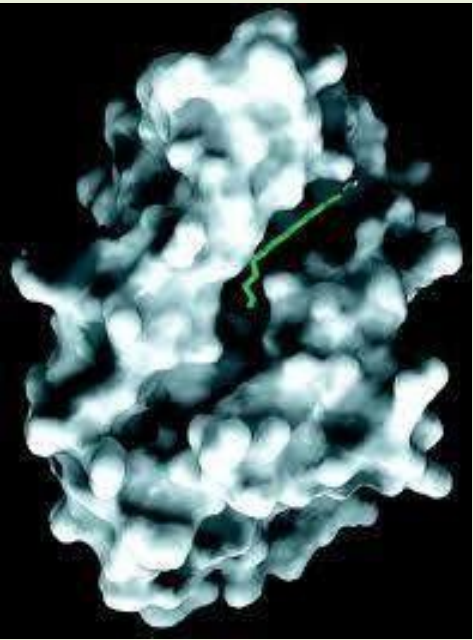


ЛІПІДИ

- група різних за хімічною будовою органічних речовин біогенного походження, які **не розчиняються** в воді, але розчиняються в органічних розчинниках – ефірі, хлороформі, ацетоні, бензолі та ін.



ФУНКЦІЇ ЛІПІДІВ



Жири є формою запасання енергії, фосфоліпіди та стероїди входять до складу біологічних мембран, інші ліпіди, що містяться в клітинах в менших кількостях можуть переносити електрони, бути коферментами, гормонами, вторинними посередниками під час внутрішньоклітинної передачі сигналу, емульгаторами у шлунково-кишковому тракті.

Представники жирних кислот

Насичені

- Пальмітинова
 $C_{15}H_{31}COOH$ ($C_{16:0}$)
- Стеаринова
 $C_{17}H_{35}COOH$ ($C_{18:0}$)
- Арахінова
 $C_{19}H_{39}COOH$ ($C_{20:0}$)

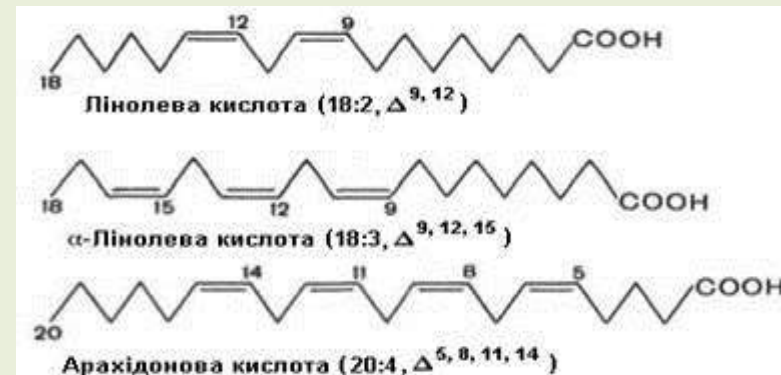
Мононенасичені

- Пальмітоолеїнова
 $C_{15}H_{29}COOH$ ($C_{16:1}$)
- Олеїнова
 $C_{17}H_{33}COOH$ ($C_{18:1}$)



Поліненасичені

- Ліолева
 $C_{17}H_{31}COOH$ ($C_{18:2}$)_{9,12}
- Ліноленова
 $C_{17}H_{29}COOH$
($C_{18:3}$)_{9,12,15}
- Арахідонова
 $C_{19}H_{31}COOH$
($C_{20:4}$)_{5,8,11,14}



КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ

Ліпіди

I. Омилювані

I.1 Прості

Воски

Тригліцериди

I.2 Складні

Фосфоліпіди

Сфінголіпіди

Гліколіпіди

II. Неомилювані

II.1 Стероїди

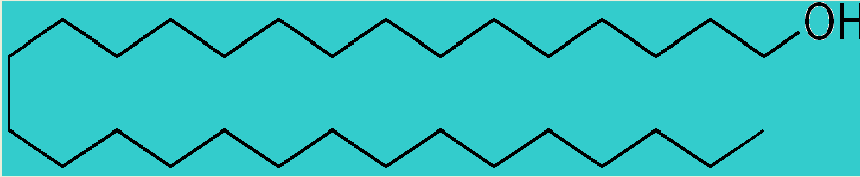
II.2 Терпени

Розрізняють дві групи омилюваних ліпідів: прості і складні.

✓ **прості** (естери жирних кислот зі спиртами) ;

✓ **складні** (такі, що крім залишку жирної кислоти та спирту містять ще додаткові групи: вуглеводні, фосфатні та інші)

Воски – це естери вищих
одноатомних спиртів та
х жирних кислот



Мірициловий спирт
 $C_{30}H_{61}OH$

Цетиловий спирт
 $C_{16}H_{33}OH$

представники

Ланолін – суміш ефірів
холестеролу і вищих
жирних кислот

Спермацет – складний
ефір цетилового спирту
пальмітинової кислоти

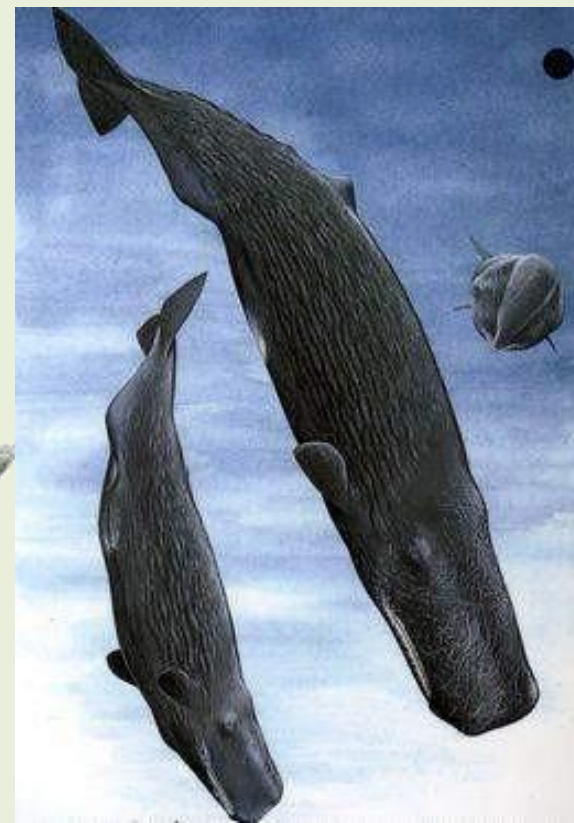


Бджолиний віск – складний
ефір мірицилового спирту і
пальмітинової кислоти



Воски

Воски утворюють захисне змащування на листі рослин, шкірі та вовні тварин, пір'ї птахів, а також є головним ліпідним компонентом багатьох видів морського планктону – одного з основних джерел їжі для океанської фауни; спермацет забезпечує плавучість великих морських ссавців

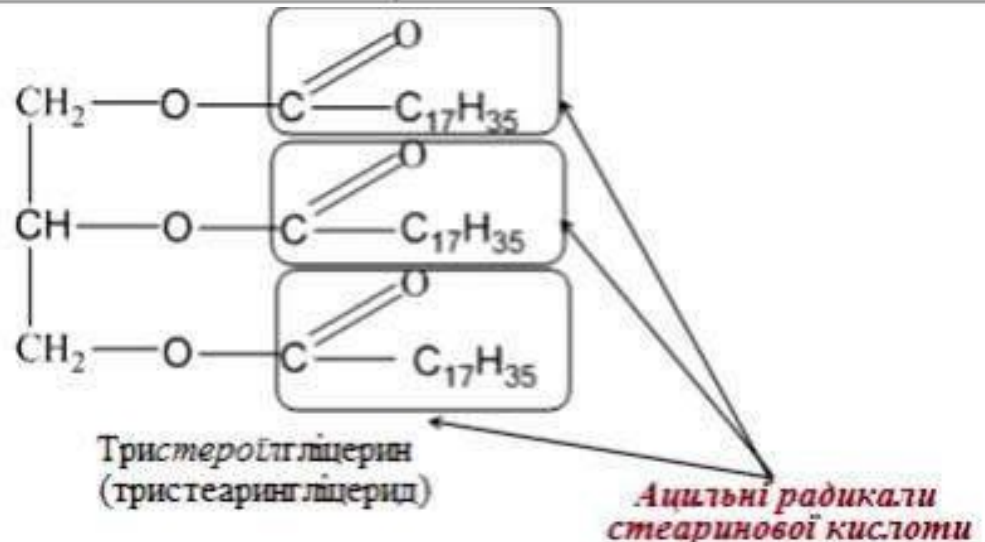


Класифікація ВОСКІВ

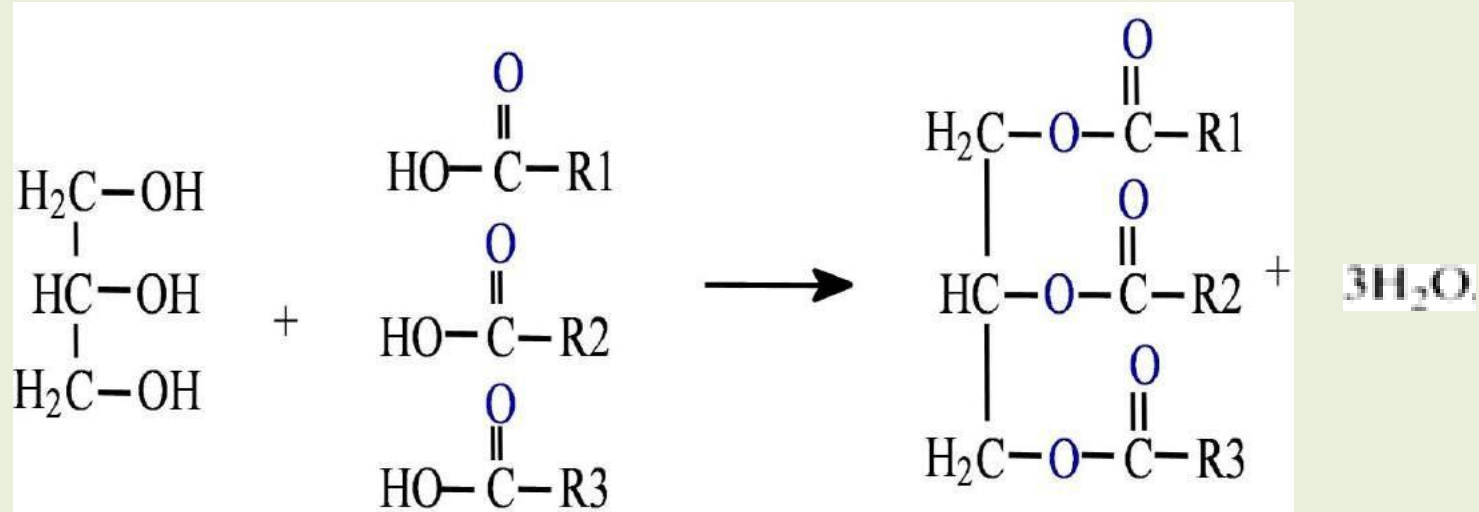


Тип воску	Тваринні воски	Рослинні воски
Приклад	Спермацет	Карнаубський воск
Будова естеру, що є основною складовою частиною воску	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \text{Цетилпальмітат} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \text{Меріцилцеротинат} \end{array}$
Приклад	Бджолиний воск	
Будова естеру, що є основною складовою частиною воску	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \text{Меріцилпальмітат} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \text{Меріциллігноцеротинат} \end{array}$

Тригліцериди – це прості ліпіди, які за хімічним складом належать до естерів, утворених триатомним спиртом гліцерином і вищими карбоновими кислотами:



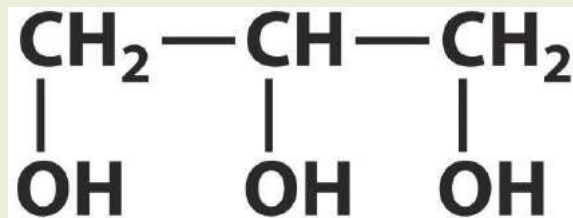
Омилювальні ліпіди



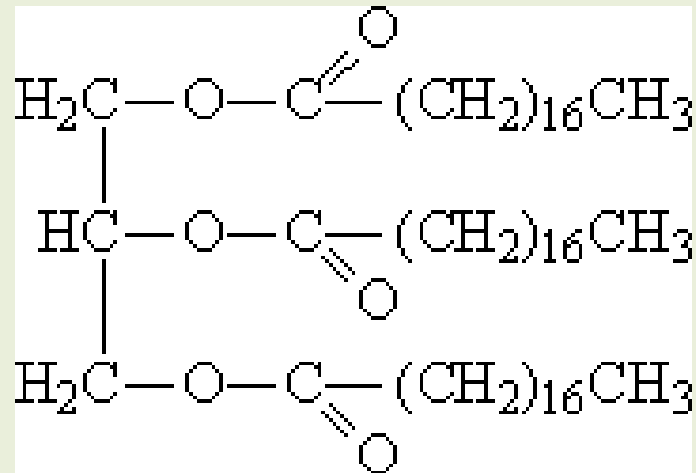
гліцерол

жирна кислота

триацилгліцерол

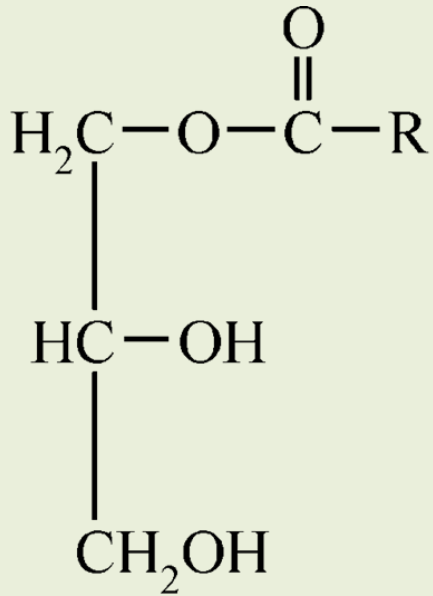


гліцерол

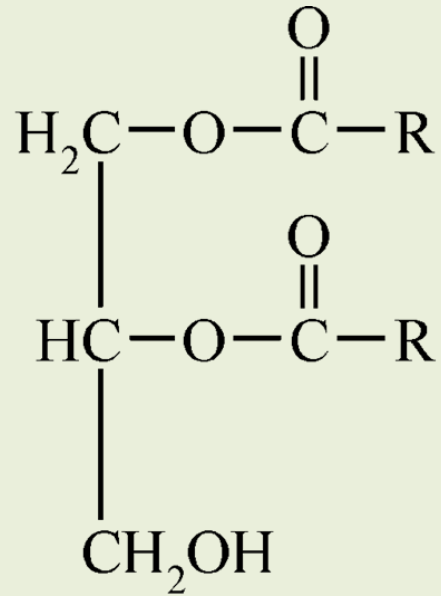


тристеариногліцерол

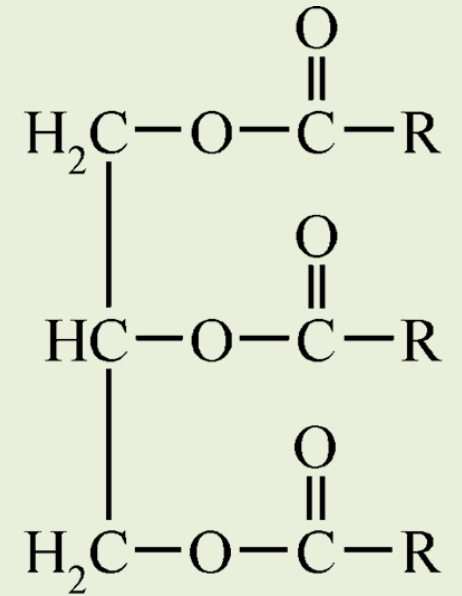
Жири



Моноацилгліцерин



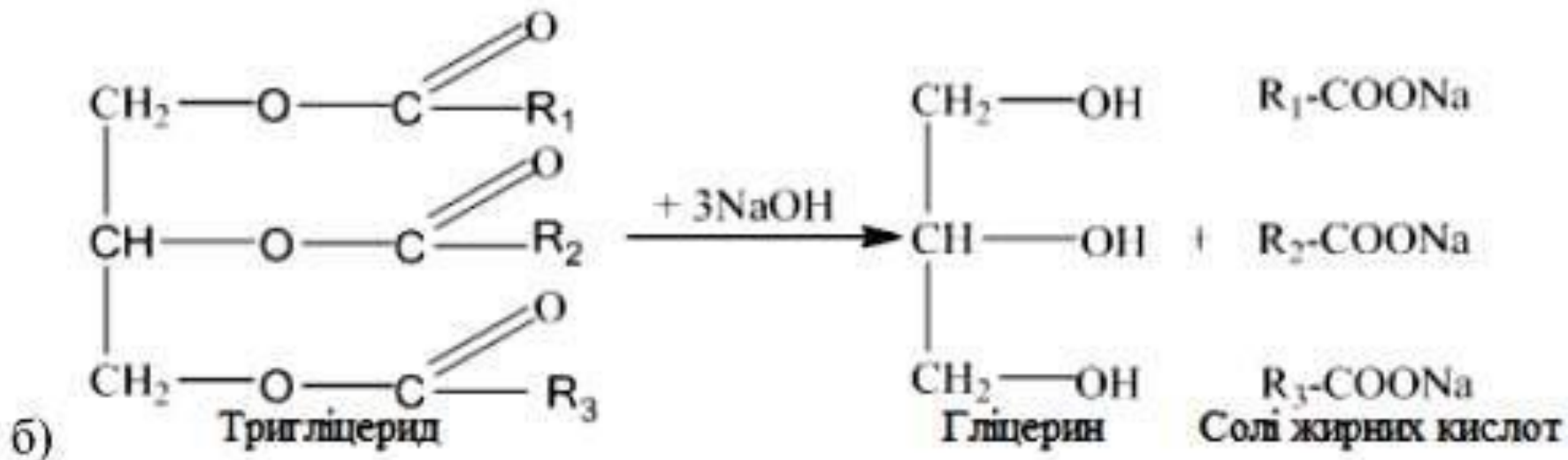
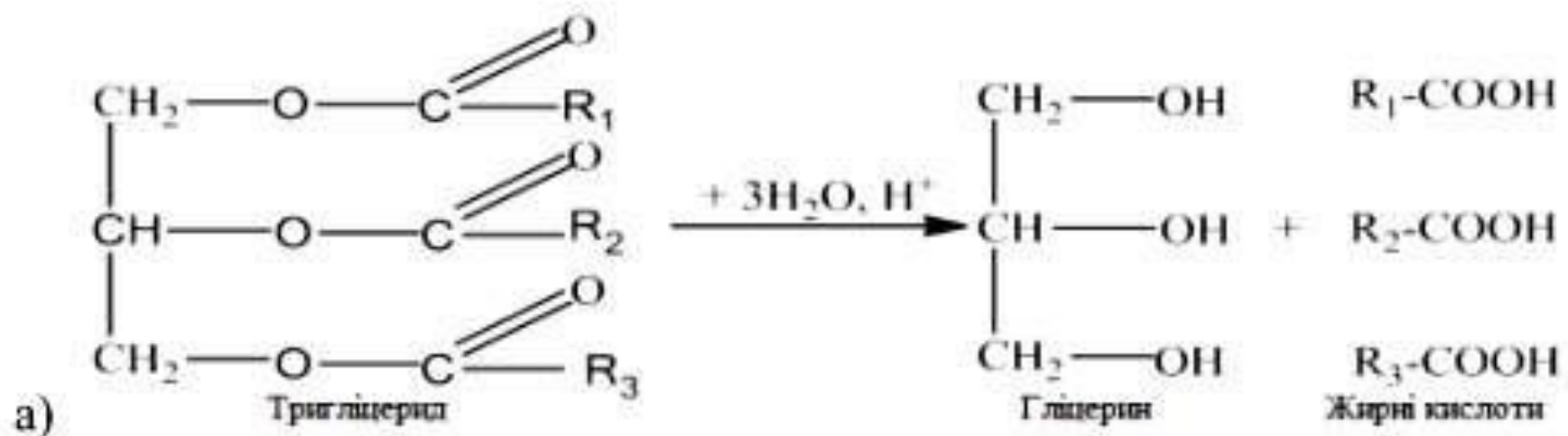
Диацілгліцерин



Триацілгліцерин

Хімічні властивості тригліцеридів:

1) Кислотний (а) та лужний (б) гідроліз

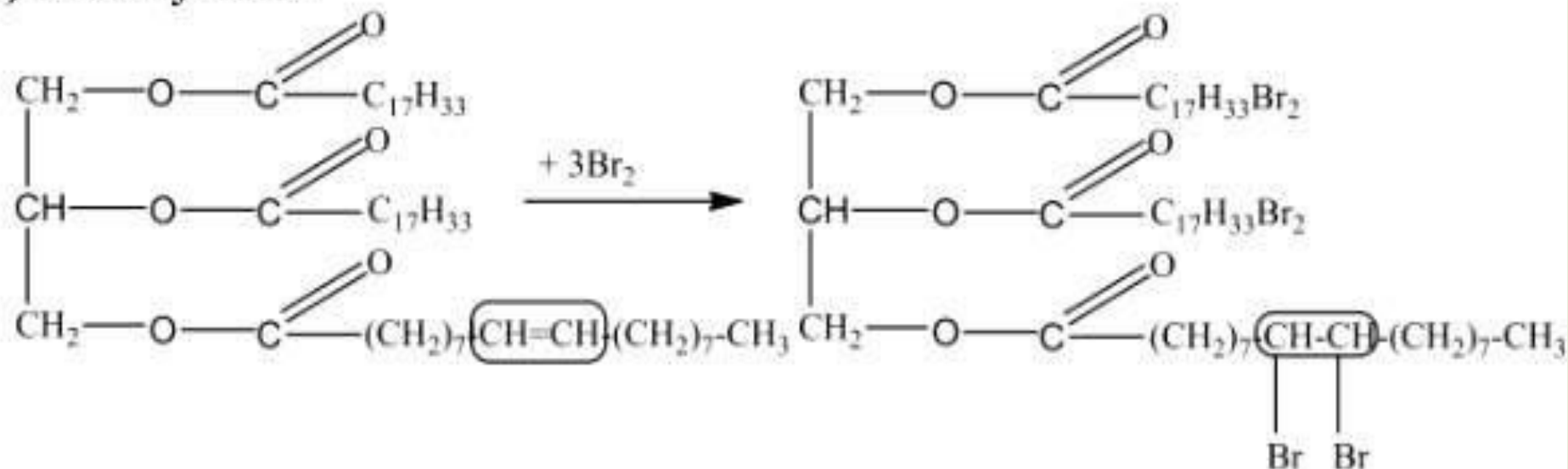


2) Реакції присднання (для кислот залишки яких містять кратні зв'язки)

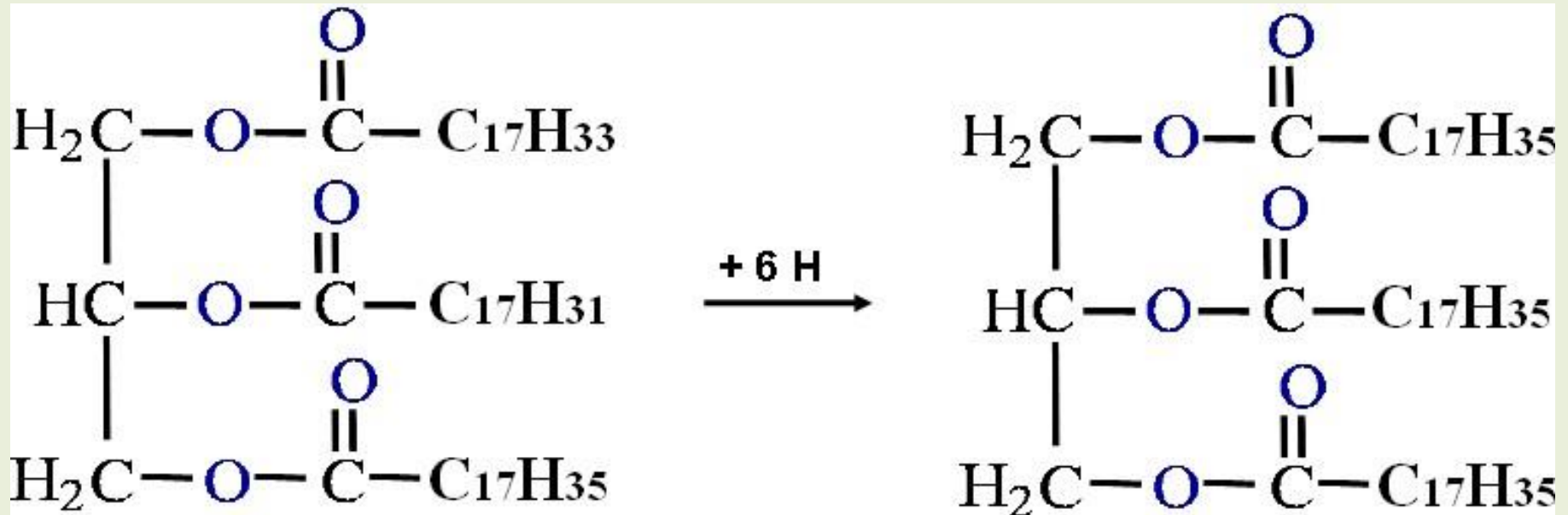
а) гідрогенування



б) галогенування



Реакція гідрогенізації

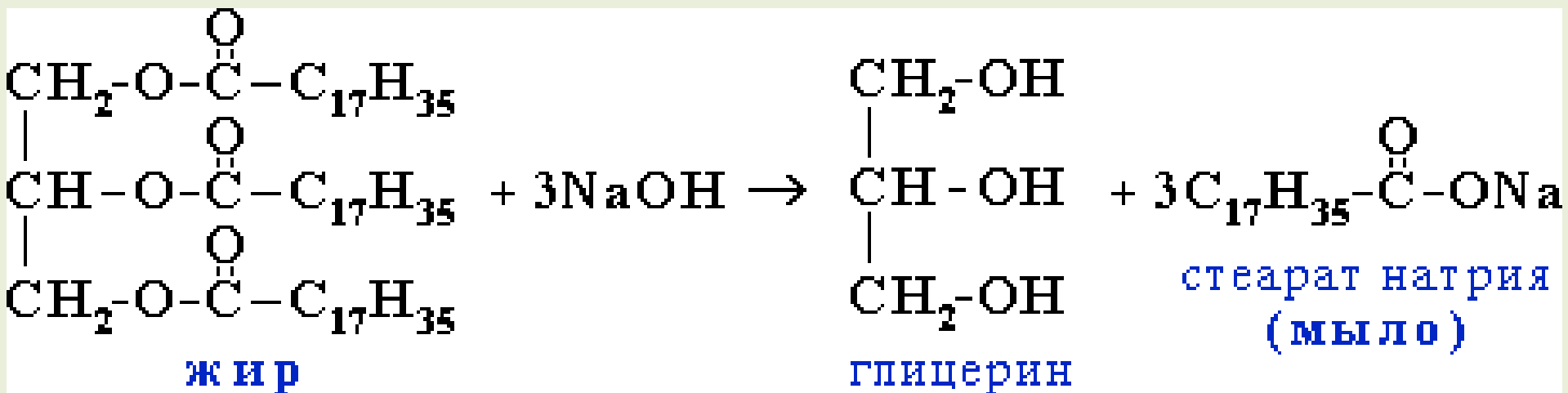


олеолінолеостеарол

тристеарол

Ступінь насиченості жирів характеризують йодним числом – кількістю грам йоду, що може приєднатися до 100 грам жиру

Реакція омилення



Для характеристики тригліцеридів використовують:

- **число омилення** – це кількість міліграмів КОН, яка витрачається при гідролізі 1 г жиру;
- **кислотне число** – це число міліграмів КОН, яке необхідне для нейтралізації вільних жирних кислот, яке міститься в 1 г жиру;
- **йодне число** – це число грамів йоду, яке може приєднатися до подвійних зв'язків 100 г жиру. Йодне число є мірою ненасиченості кислот жирів;
- **ефірне число** – це різниця між числом омилення та кислотним числом і характеризує вміст залишків жирних кислот, естерзв'язаних з залишками гліцерину.

Складні омилювані ліпіди

Фосфоліпіди

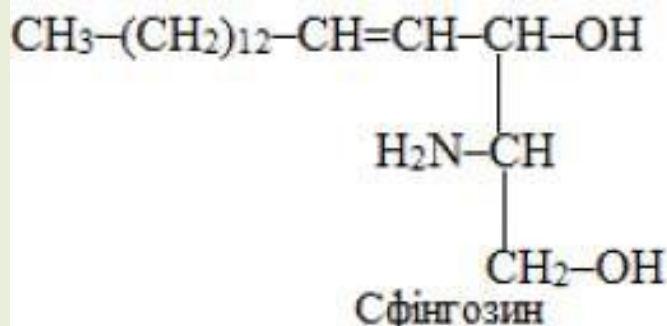
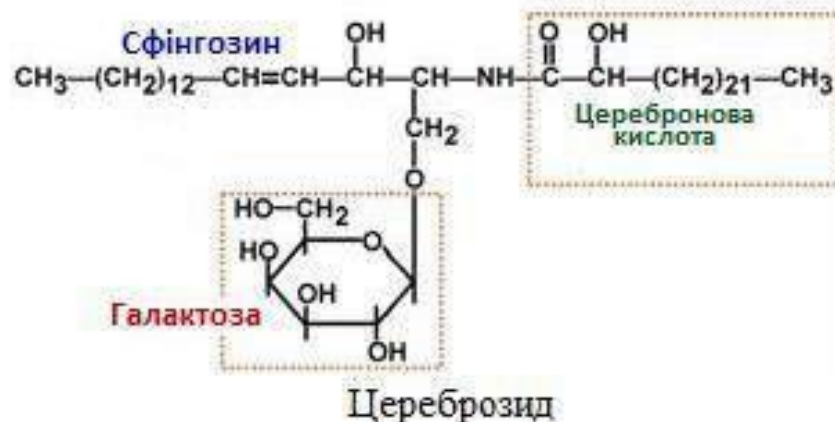
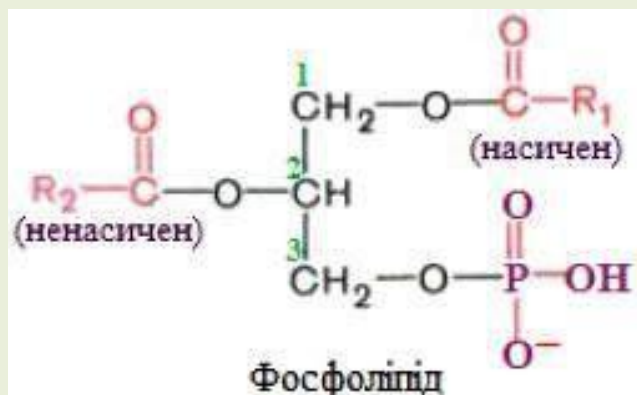
- Фосфогліцериди
- Плазмогени
- Фосфооліпіди

Сфінголіпіди

- Цераміди
- Сфінгомієліни

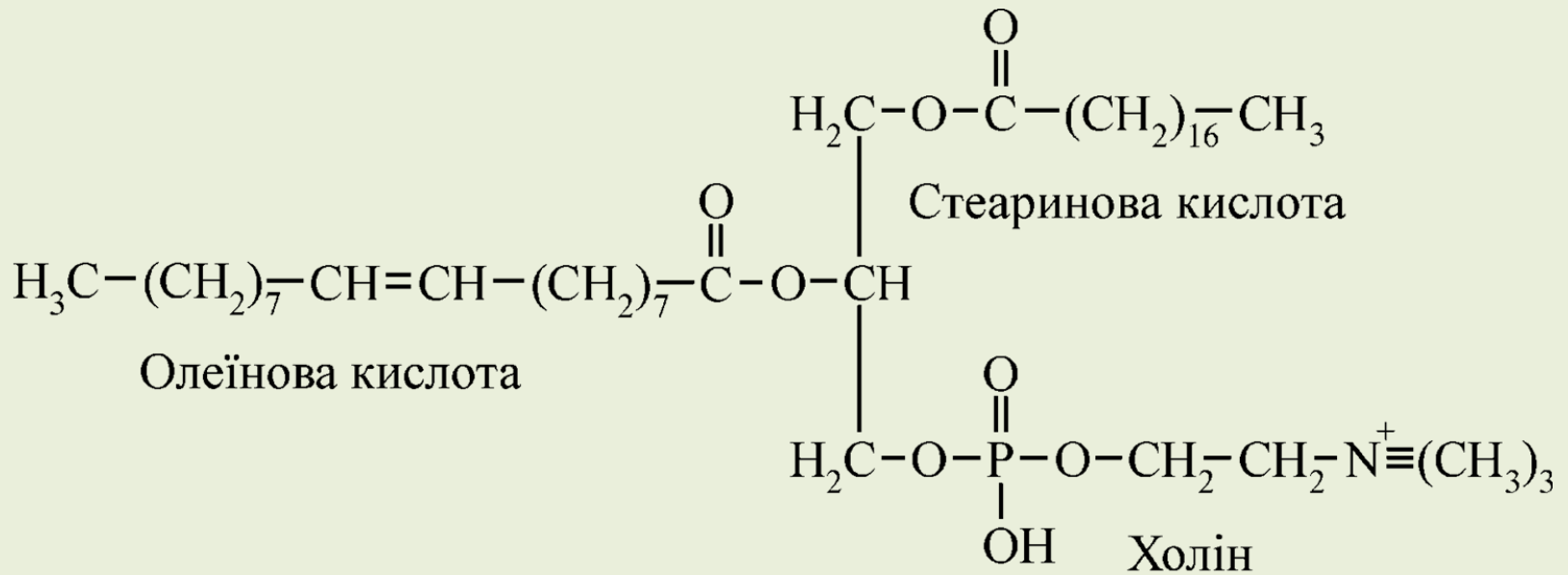
Гліколіпіди

- Цереброзиди
- Гангліозиди



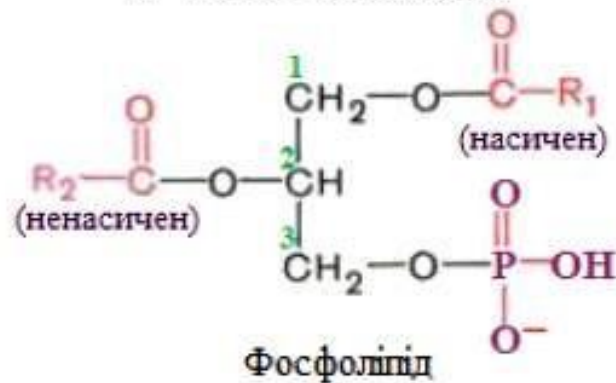
Фосфоліпід

- естери спирту (гліцерину або сфінгозину), утворені в результаті його естерифікації як жирними кислотами, так і ортофосфатною кислотою. Ортофосфатна кислота, окрім того, додатково естерифікується іншим спиртом (холіном, етаноламіном, інозитолом, серином або гліцерином)



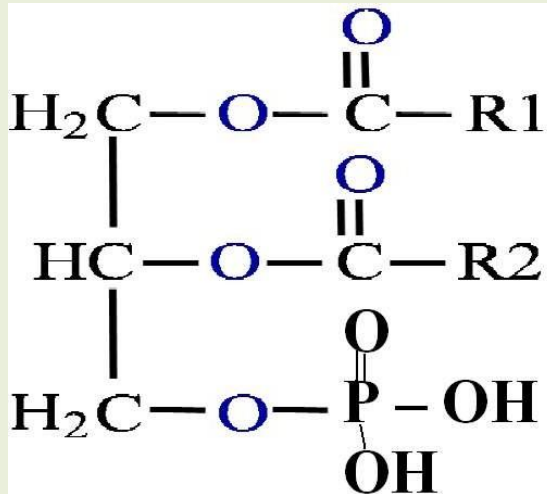
L- α -Фосфатидилхолін (лецитин)

I. ФОСФОЛІДИ

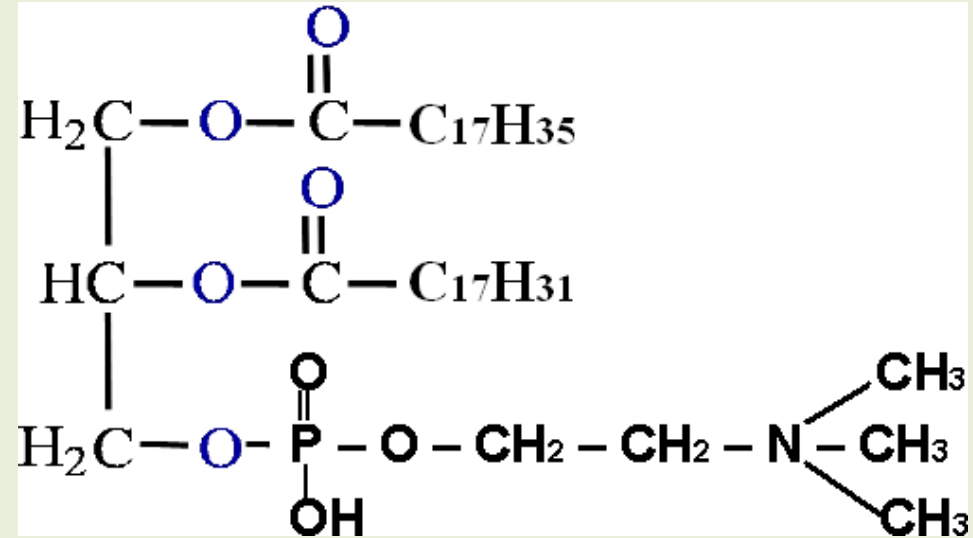


Фосфогліцериди	Плазмогени	Фосфооліпіди
<p style="text-align: center;">Фосфогліцерид</p>	<p style="text-align: center;">Плазмогени</p>	<p style="text-align: center;">Фосфооліпіди</p>
Де X – азотиста основа	Де X – азотиста основа	Де Y – протонізована аміногрупа
Коламінкефаліни $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Коламін	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Коламін	$\text{Y} = -\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3, -\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_3,$
Лецитіни $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Холін	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Холін	$\text{Y} = -\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{CH}_3)_2, -\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$
Серинкефаліни $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ Серин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ Серин	

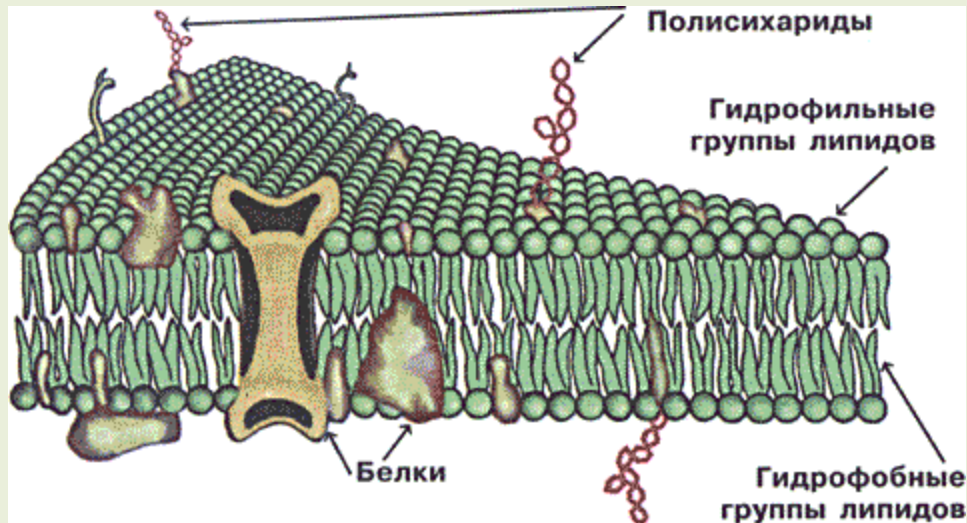
Фосфогліцериди



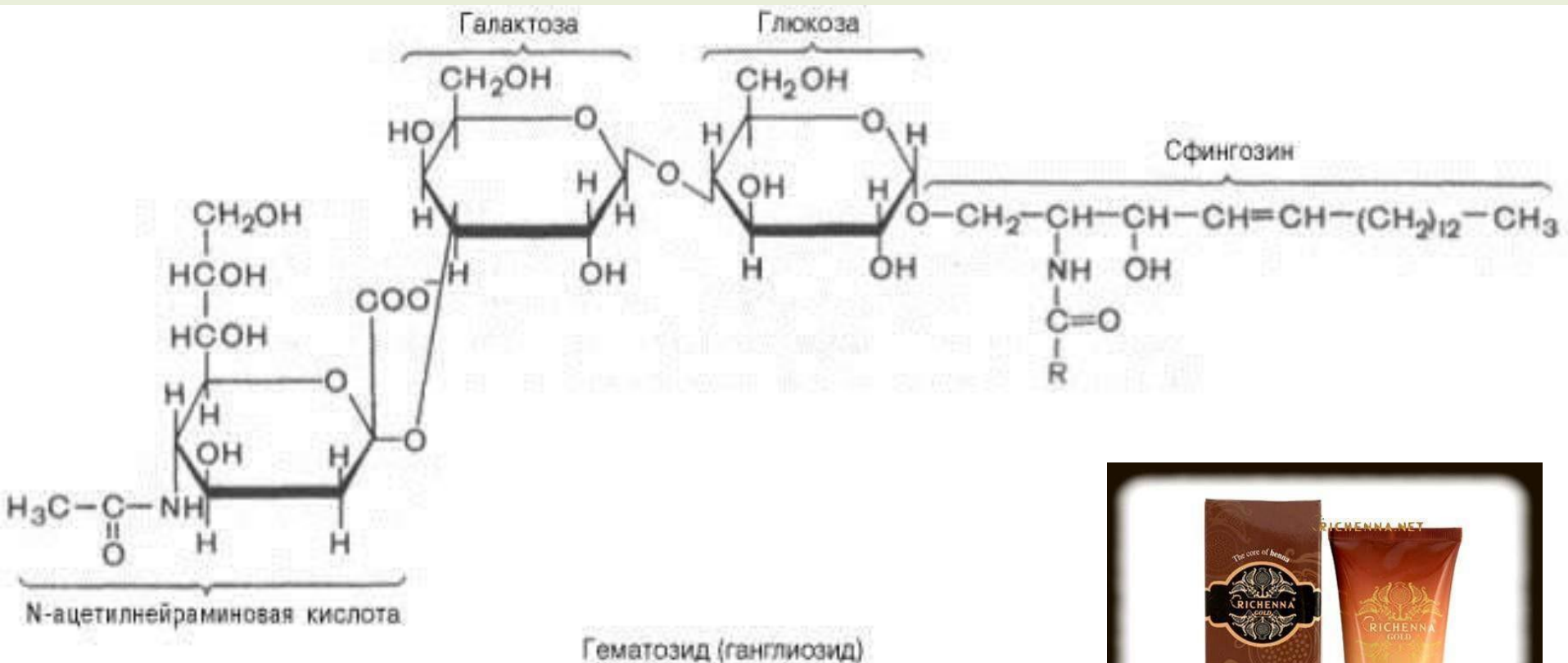
Фосфатидна кислота



лецитин

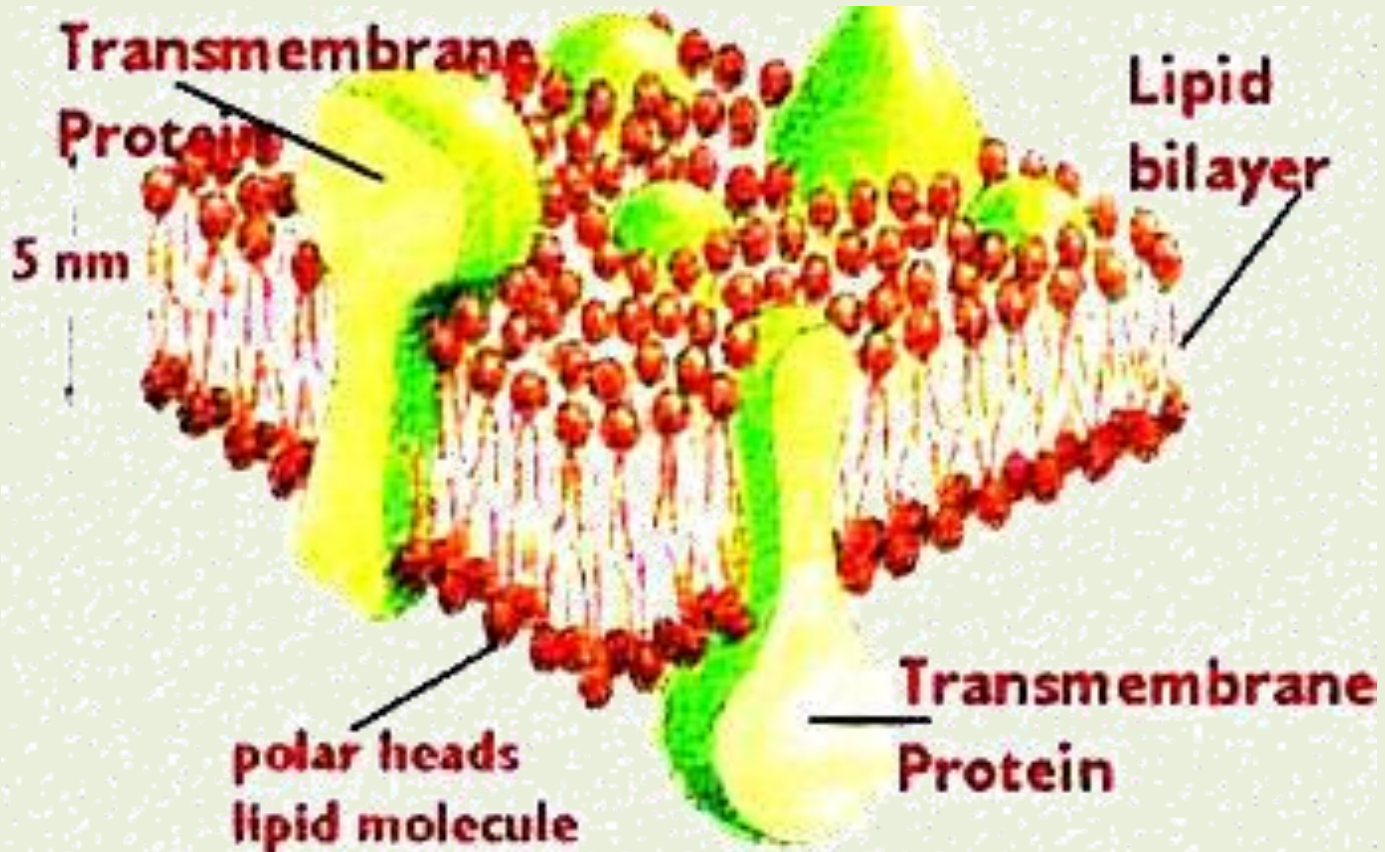


Фосфатиди



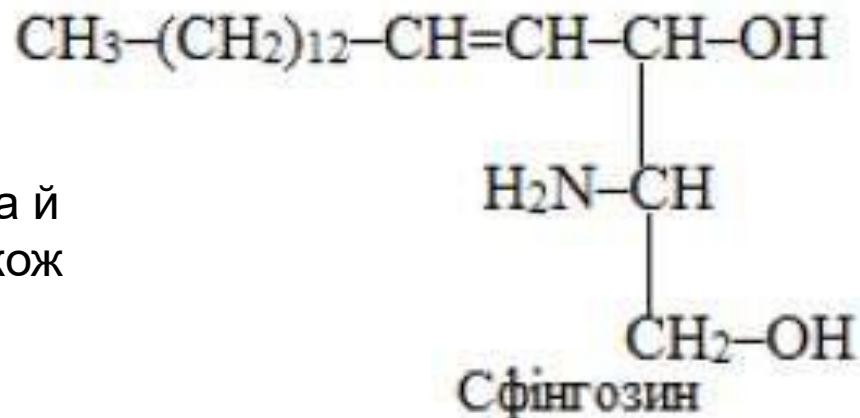
Функції фосфоліпідів

Є головною структурною частиною мембран клітин та субклітинних структур, формуючи мембрани та надаючи середовище для функціонування мембранних ферментів



II. СФІНГОЛІПІДИ

Цераміди присутні в еритроцитах, печінці, селезінці, а сфінгомієліни – в нервових тканинах, червоних кров'яних тільцях і в кришталику ока. Особливо багаті на них сіра й біла речовина мозку (20% усіх ліпідів), а також оболонки аксонів периферійної нервової системи. Знайдені вони і в печінці, нирках, легенях, селезінці, еритроцитах.

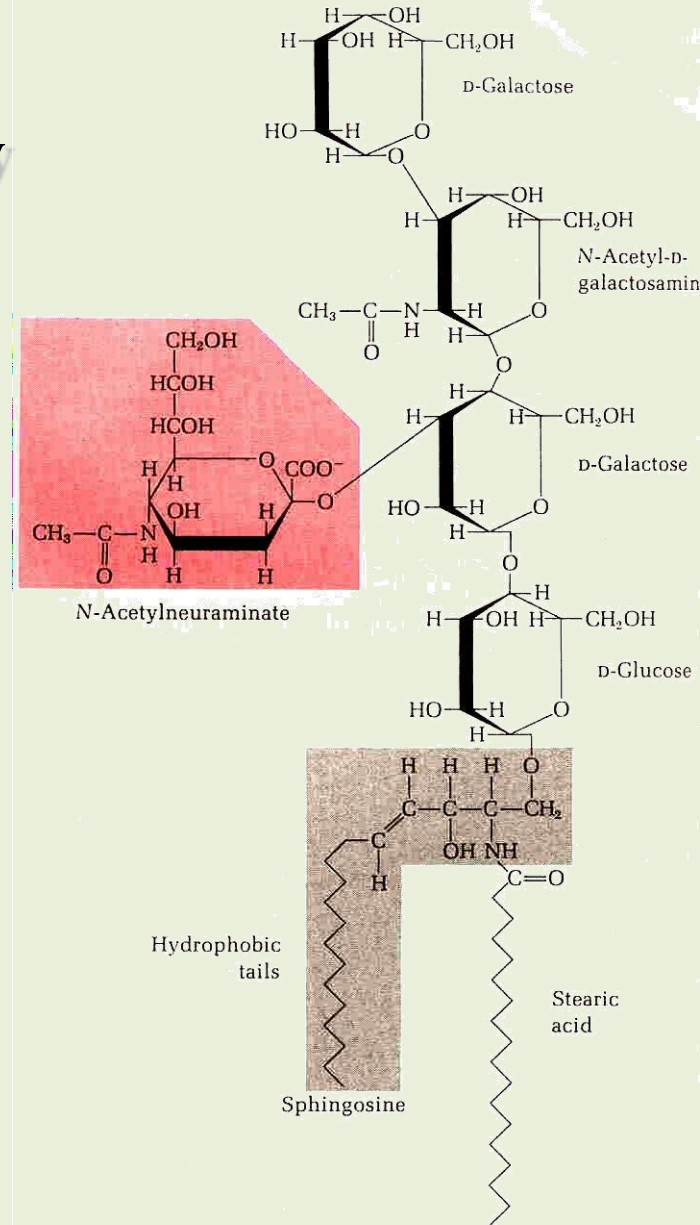
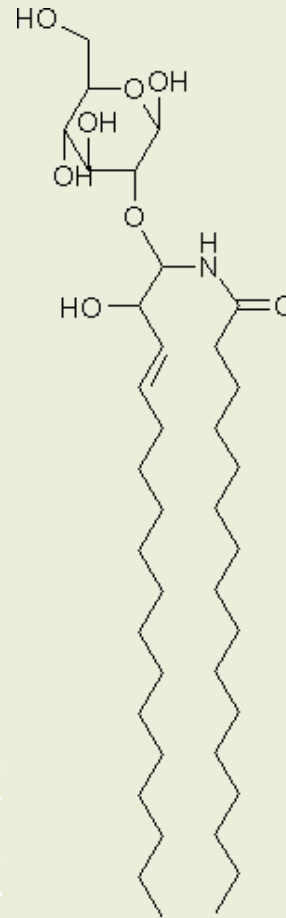
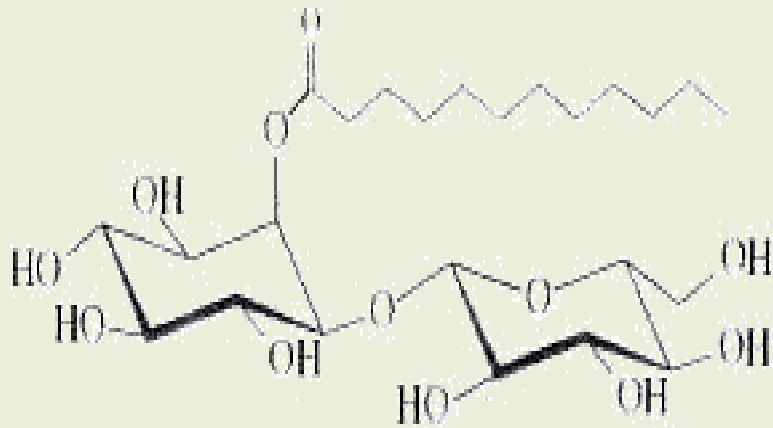


Цераміди	Сфінгомієліни
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \end{array}$ <p>Церамід</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ <p>Сфінгомієлін</p> <p style="color: blue; text-align: right;">Залишок холіну</p>
<p>R_1 – найчастіше це кислотні залишки таких кислот:</p> <p>лігноцеринова $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$; нервонова $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$ (Склад: $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{COOH}$)</p>	

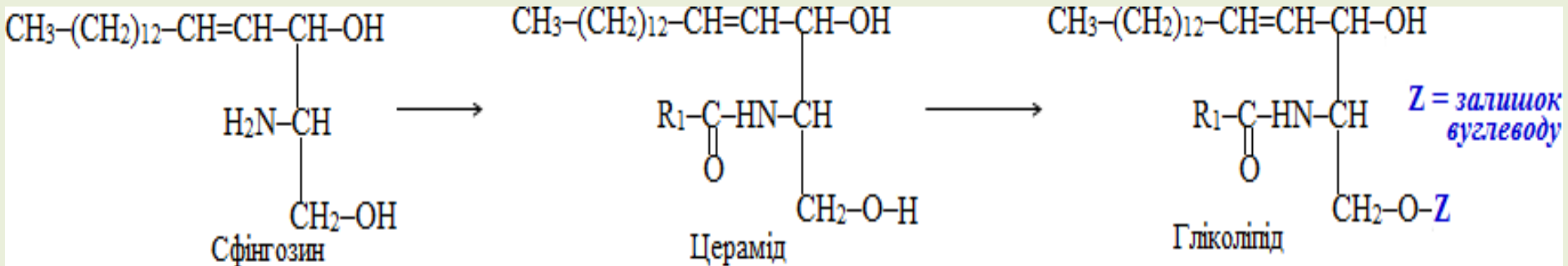
Гліколіпиди

- група складних ліпідів, що містять у своєму складі вуглеводи

Особливо великий вміст гліколіпідів у мембранах нервових клітин та, зокрема, в мієліновій оболонці.



III. ГЛІКОЛІПІДИ

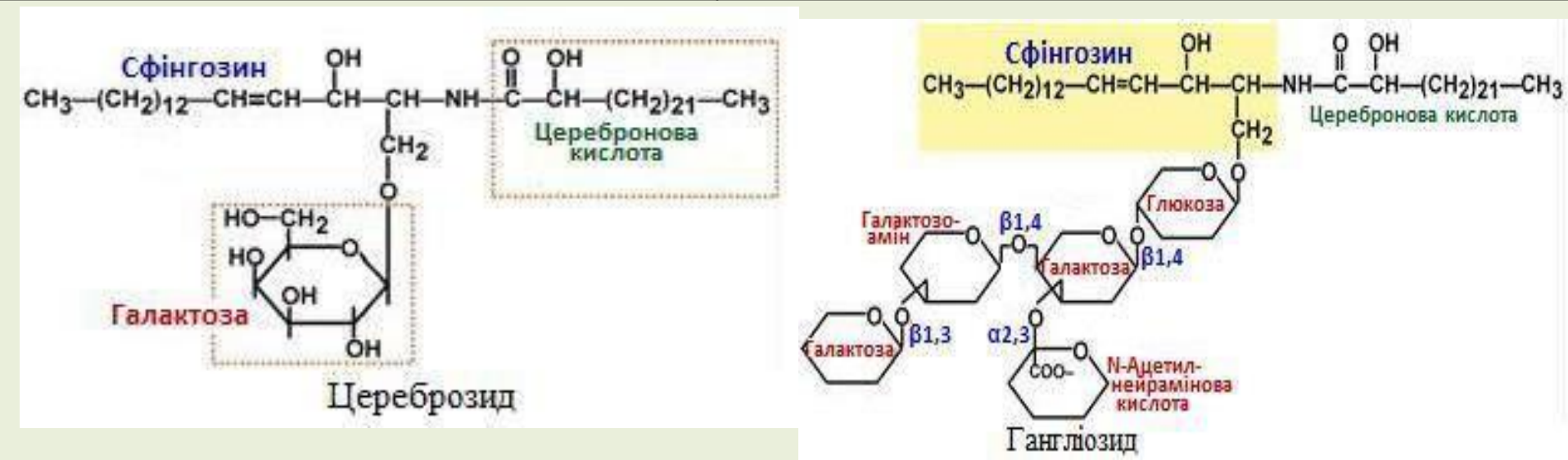


Цереброзиди

Гангліозиди

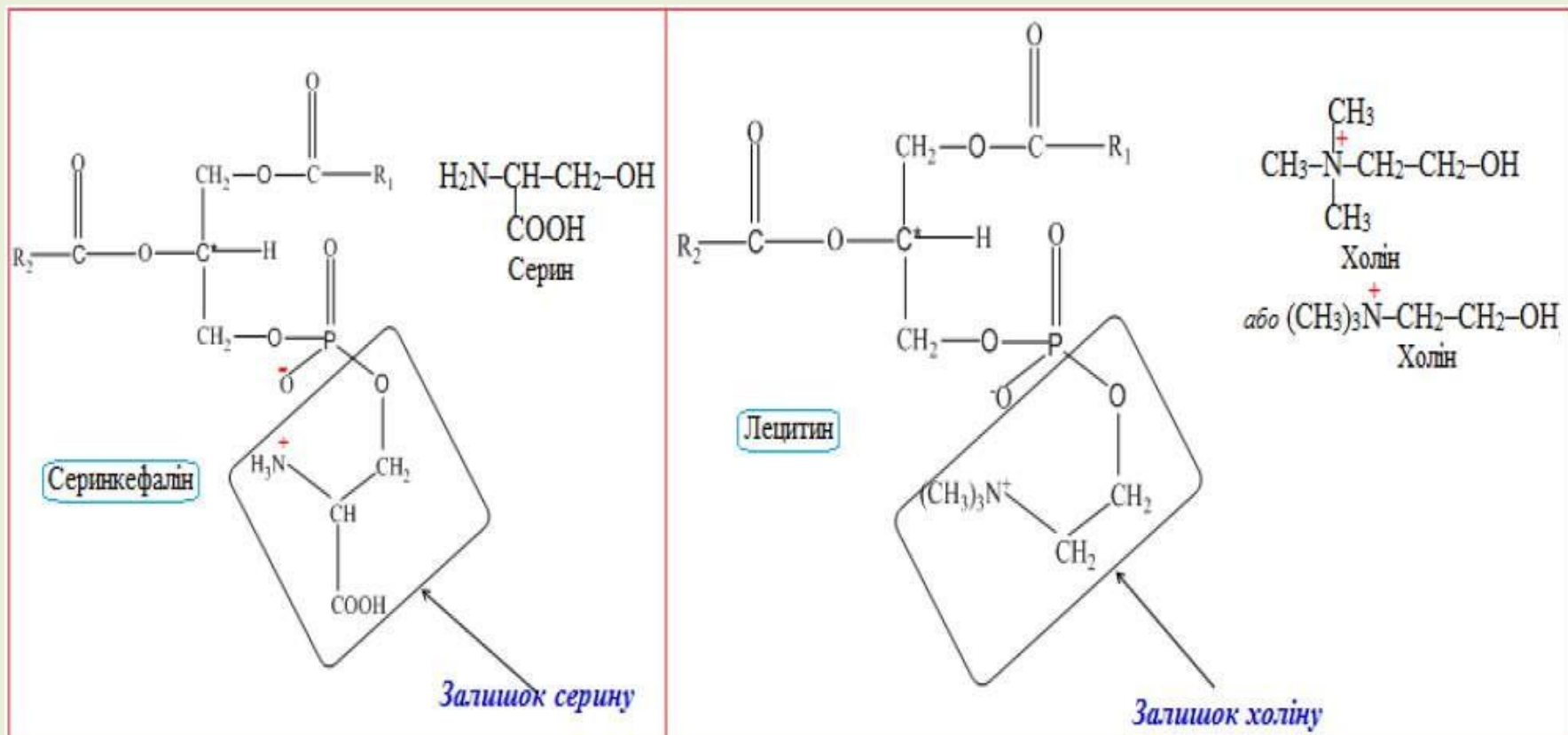
Де **Z** – найчастіше D-глюкоза чи D-галактоза

Де **Z** – олігосахариди, одним з фрагментів якого є сіалова кислота (N-ацетилнейрамінова)

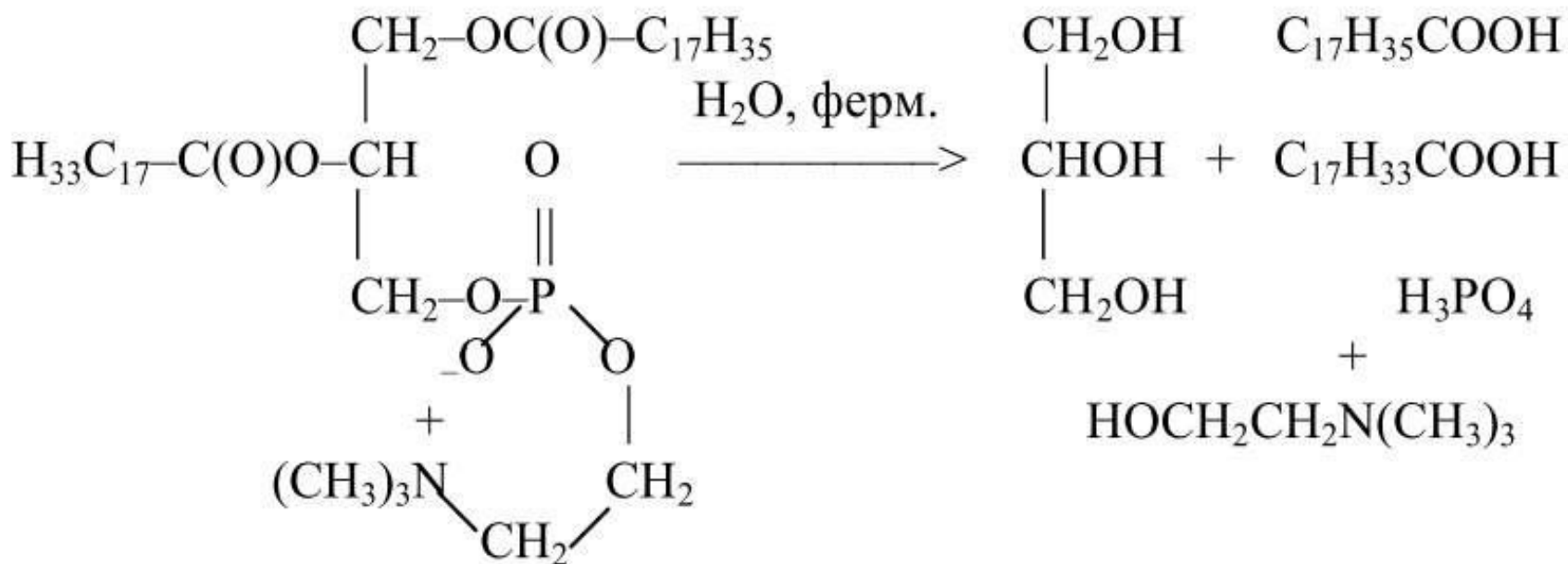


Біологічна роль гліколіпідів. Гліколіпіди зосереджуються на поверхні всіх плазматичних мембран і складають 5% ліпідних молекул зовнішнього моношару і сильно розрізняються у різних видів і навіть у різних тканинах одного виду. Цереброзиди – тверді речовини, нерозчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках. Вони збагачують мозкові тканини, особливо білу речовину мозку (мієлінова оболонка). Гангліозиди локалізуються переважно в мембранах нервових клітин.

Загальні структурні формули фосфогліцеридів, що належать до серинкефалінів і лецитинів наведені нижче:

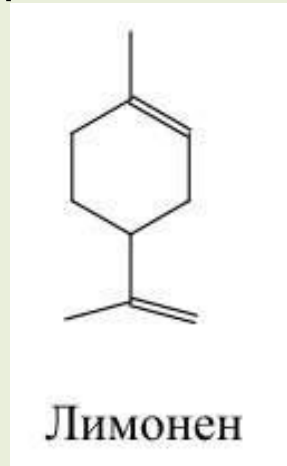
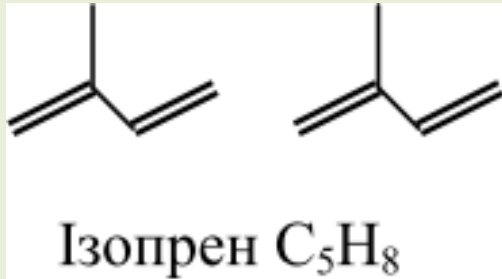


Складні ліпіди також підлягають гідролізу

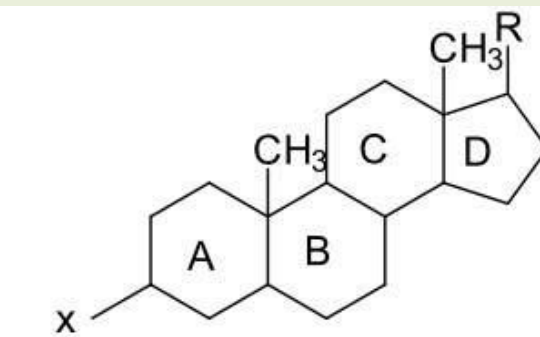
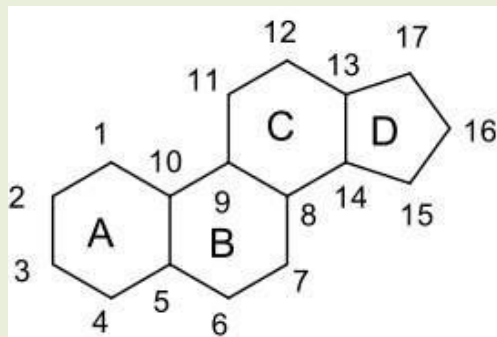


- **Лецитини** – це гліцериди, в яких дві спиртові групи гліцерину естерифіковані двома різними жирними кислотами і вміщують фосфохолінове угруповання, яке при гідролізі утворює неорганічний фосфат і холін.
- **Кефаліни** – естери гліцерину, до складу якого входить коламін (етаноламін). Виділені з тканин головного мозку (kerphale – голова).

Неомилювані ліпіди не гідролізуються у лужному чи кислому середовищі. Вони діляться на стероїди та терпени.



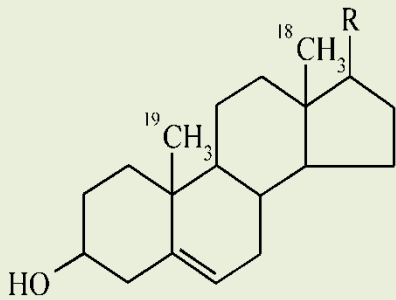
- **Стероїди** – це речовини рослинного та тваринного походження, основою структури яких є скелет повністю гідрованого циклопентанофенантрону (стерану).



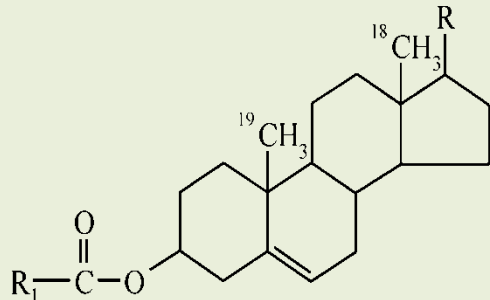
вітамін Д, жовчні кислоти

Стероїди

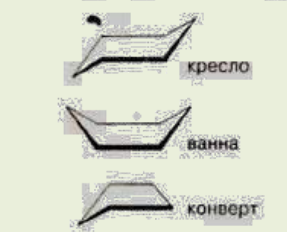
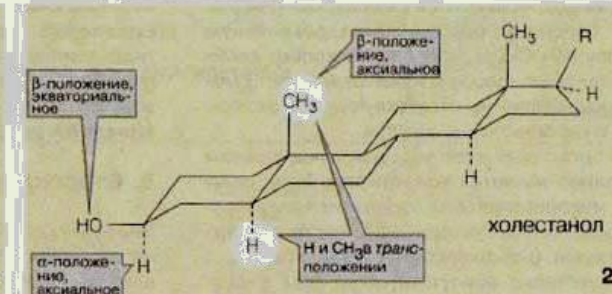
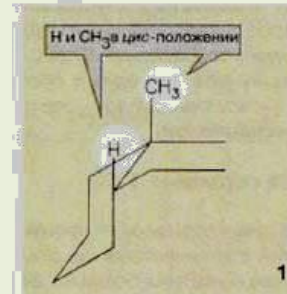
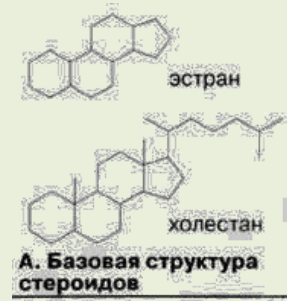
- похідні циклопентанпергідрофенантрону (стерану);
 стероїди, що містять ОН-групу, називаються *стеринами*
 (*стеролами*), а ефіри стеринів та жирних кислот - *стеридами*



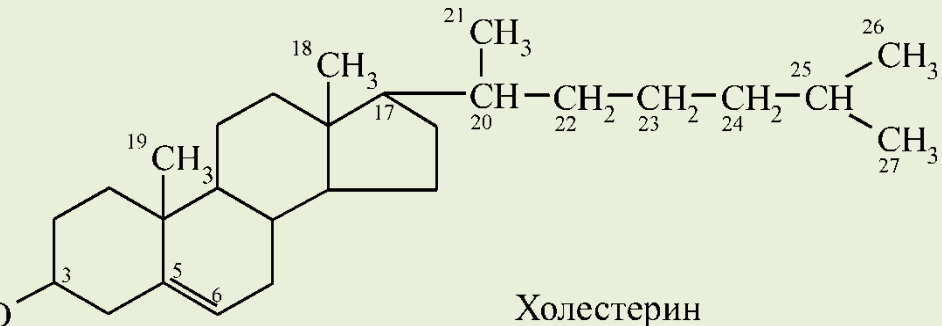
Стерин



Стерид



Б. Пространственная структура стероидов

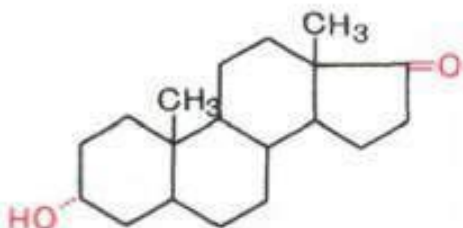


Холестерин

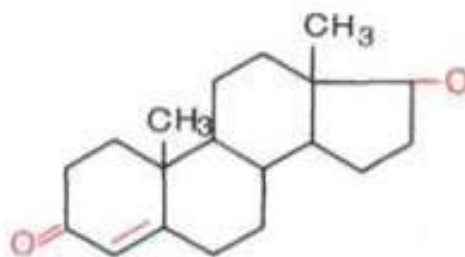


Похідні стерану – статеві гормони

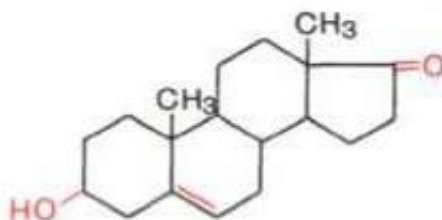
Чоловічі статеві гормони



Андростерон

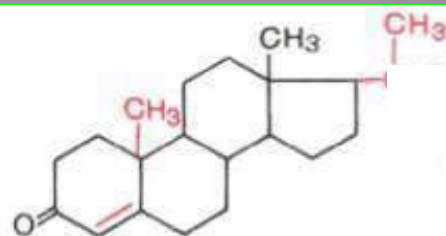


Тестостерон

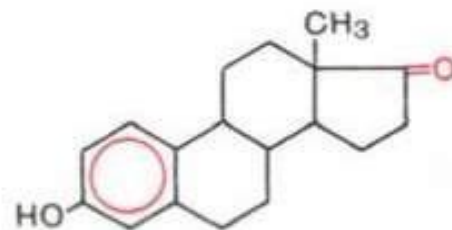
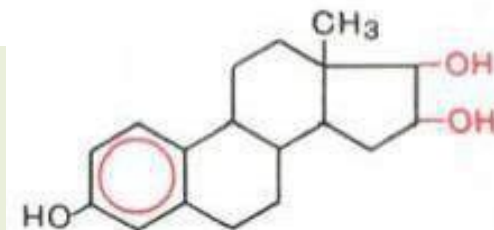
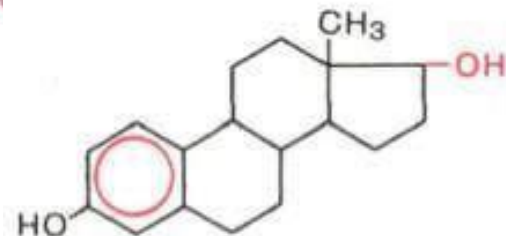


Дегидроэпиандростерон

Жіночі статеві гормони



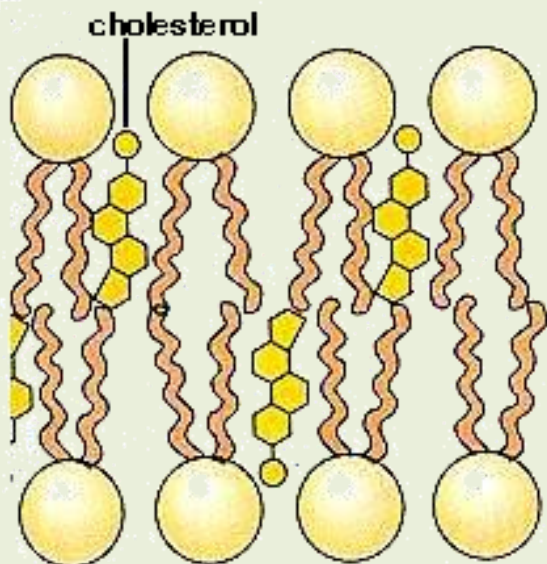
Прогестерон



Эстрон



Функції стероїдів



1. Структурна – холестерин є обов'язковим компонентом клітинних мембран

2. Участь у травленні – жовчні кислоти необхідні для емульгування ліпідів і активації ферментів ліпаз

Желчная кислота	Положение OH-групп		
Холевая	C-3	C-7	C-12
Хенодезоксихолевая	C-3	C-7	-
Дезоксихолевая	C-3	-	C-12
Литохолевая	C-3	-	-

Соли желчных кислот = конъюгаты желчных кислот

гликохолевая кислота

таурохолевая кислота

А. Холевая кислота

триацилглицерин-липаза 3.1.1.3

желчная кислота

место расщепления триацилглицерина

В. Мицеллы

липиды пищи

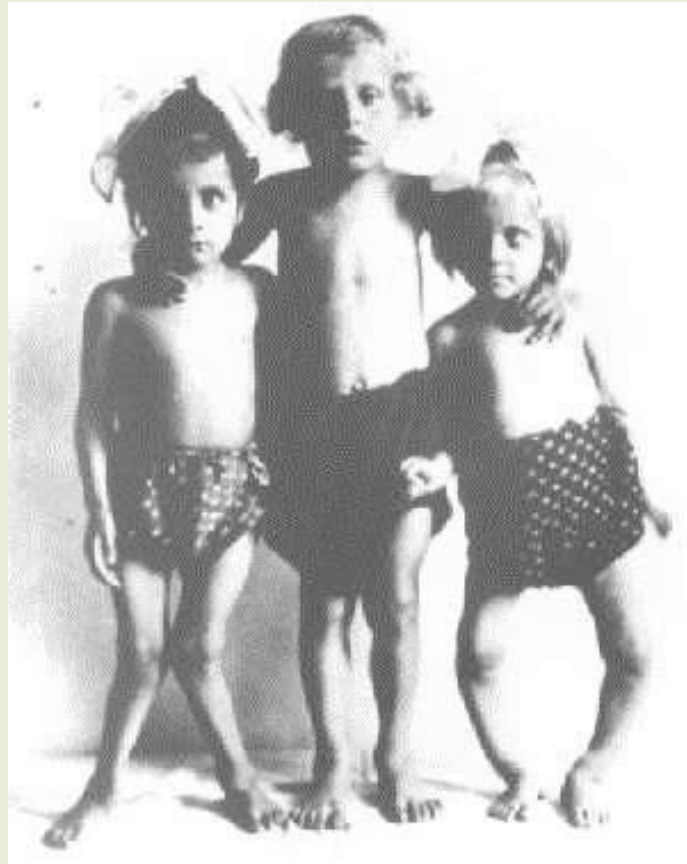
Б. Желчные кислоты и соли желчных кислот

Функції стероїдів



3. Гормональна: стероїдну природу мають гормони статевих залоз та кори наднирників

4. Вітамінна: вітаміни групи D



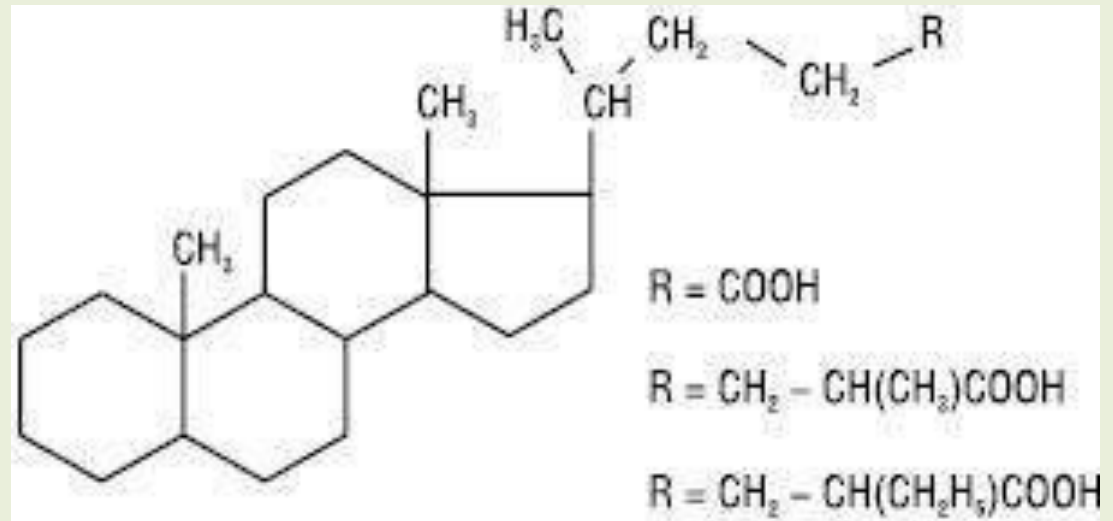
Похідні стерану – гормони кори наднирників (кортикостероїди)



Лікарський препарат - преднізолон



Жовчні кислоти – похідні холану



➤ **холева**
дезоксихолева
хенодезоксихолева

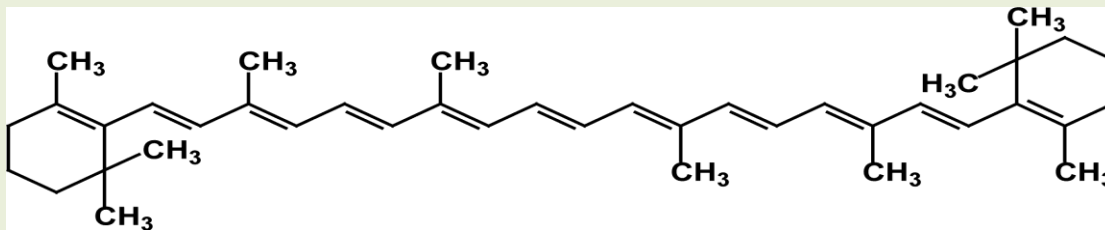
Утворюють
кон'юговані сполуки

гліцином

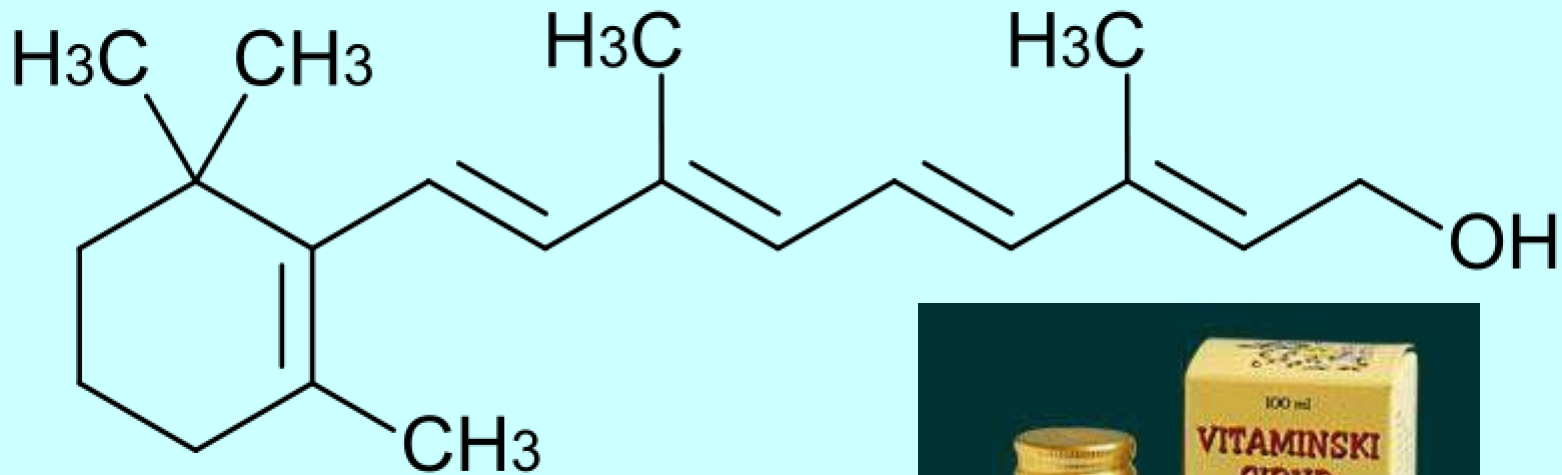
таурином

Жиророзчинні вітаміни

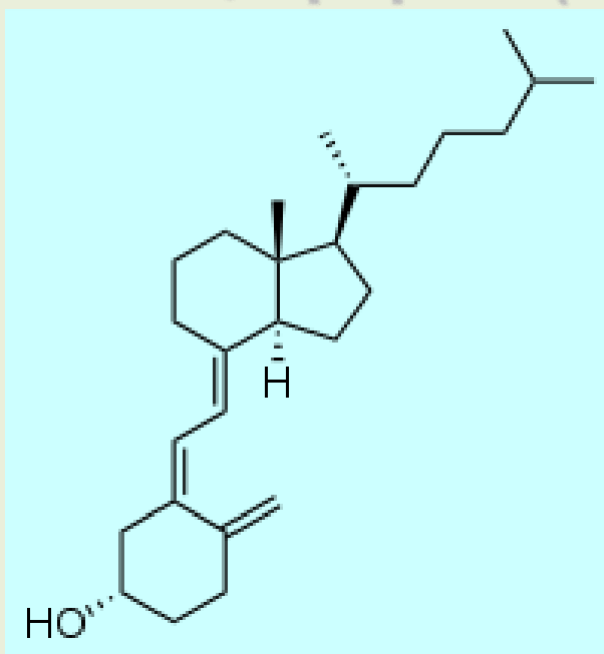
➤ каротиноїди (α -, β -, γ -)



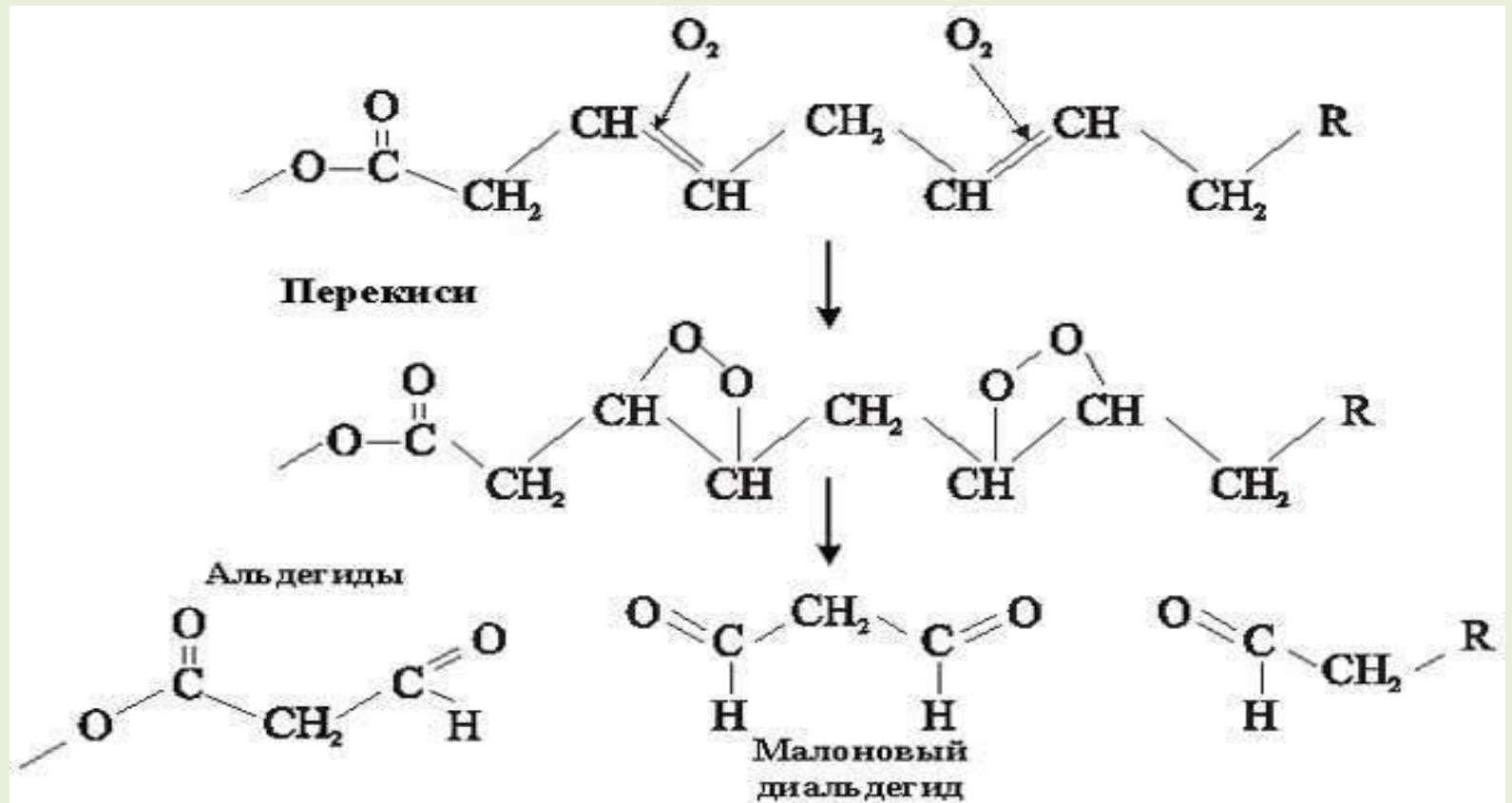
➤ ретинол (вітамін А)



холекальциферол (вітамін D3)



Окиснення жирів



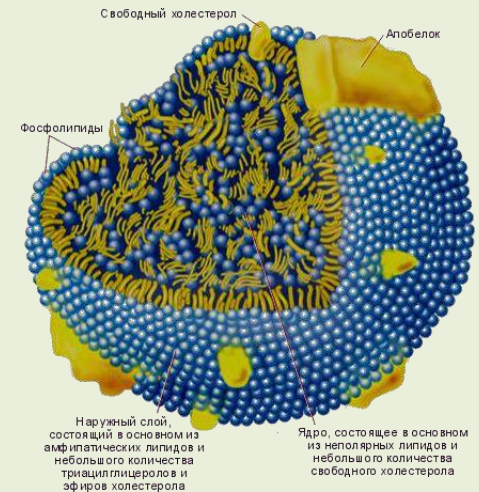
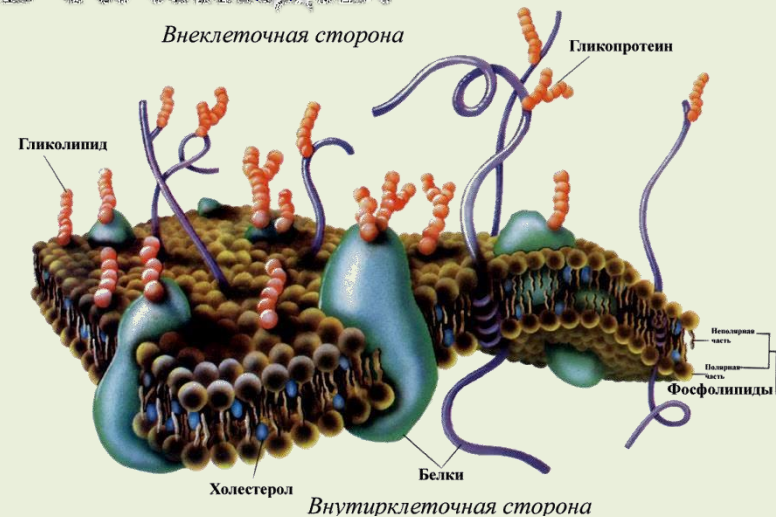
Процес окиснення жирів до альдегідів називають прогірканням

Ліпопротеїни

- нековалентні комплекси білків та ліпідів.

1. Структурні (компоненти біологічних мембран)

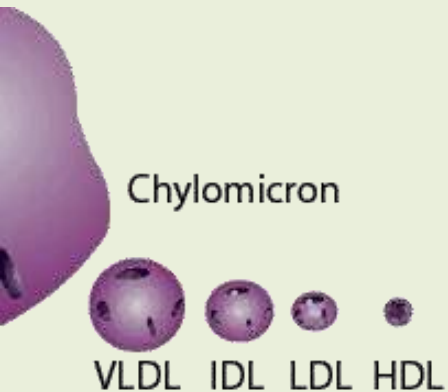
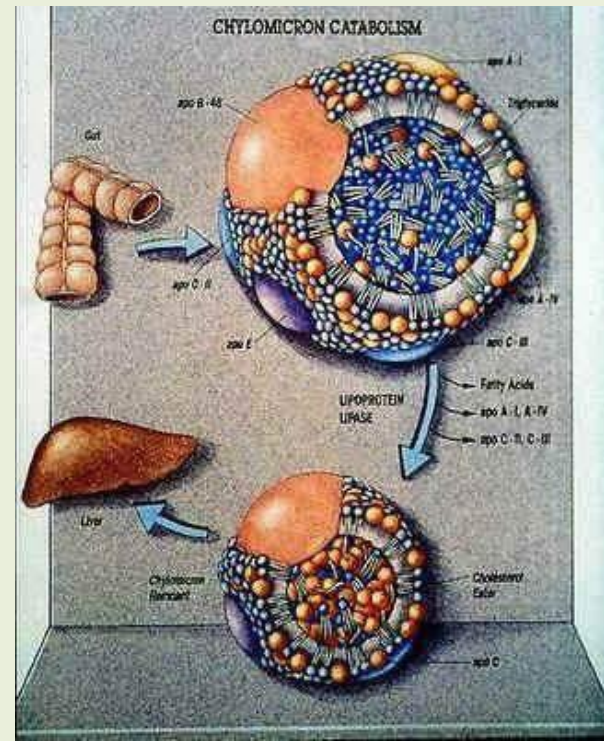
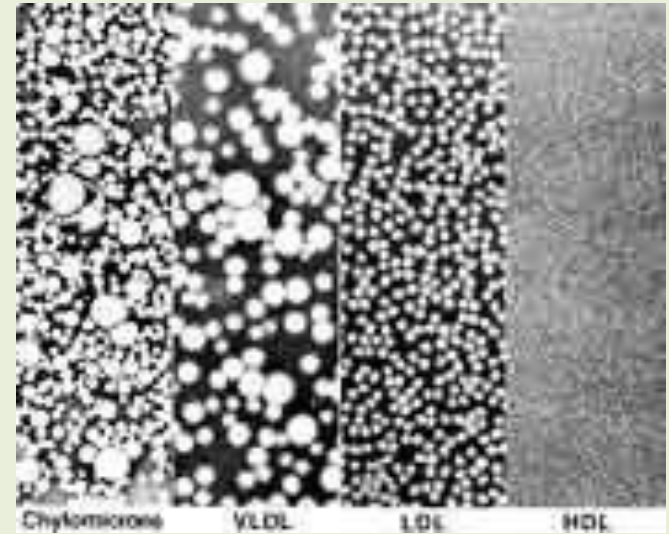
2. Транспортні (ліпід-транспортуючий білок цитоплазми, **ліпопротеїни крові**)



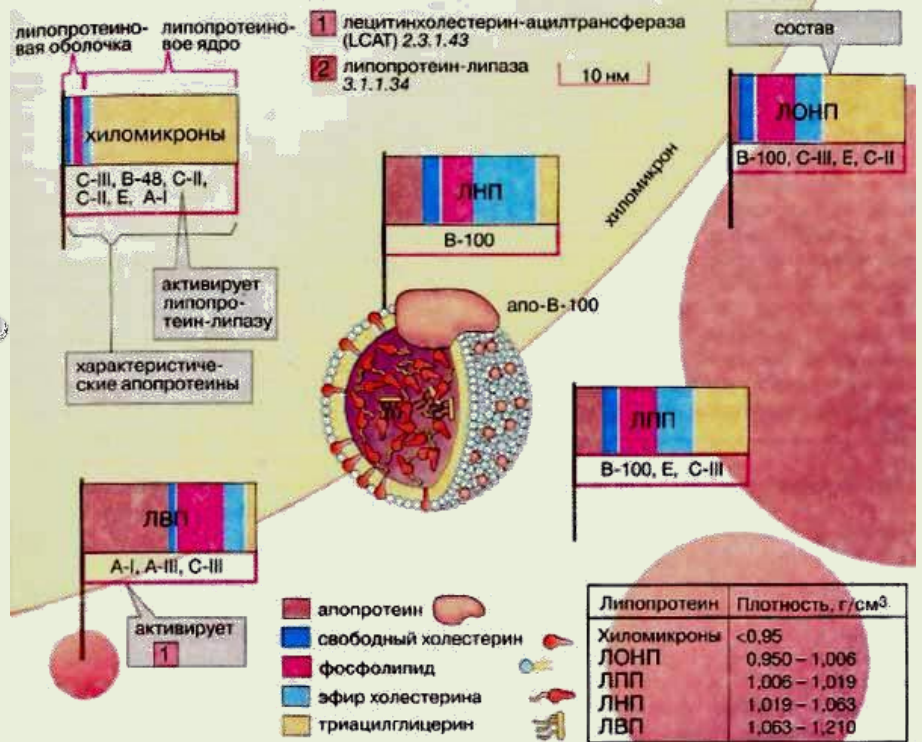
Ліпопротеїни крові

В крові людини присутні 4 класи ліпопротеїнів (ЛП), які транспортують ліпіди та розрізняються співвідношенням білок/ліпід:

1) Хіломікрони – містять 98% ліпідів, синтезуються в стінці кишечника та транспортують харчові ліпіди

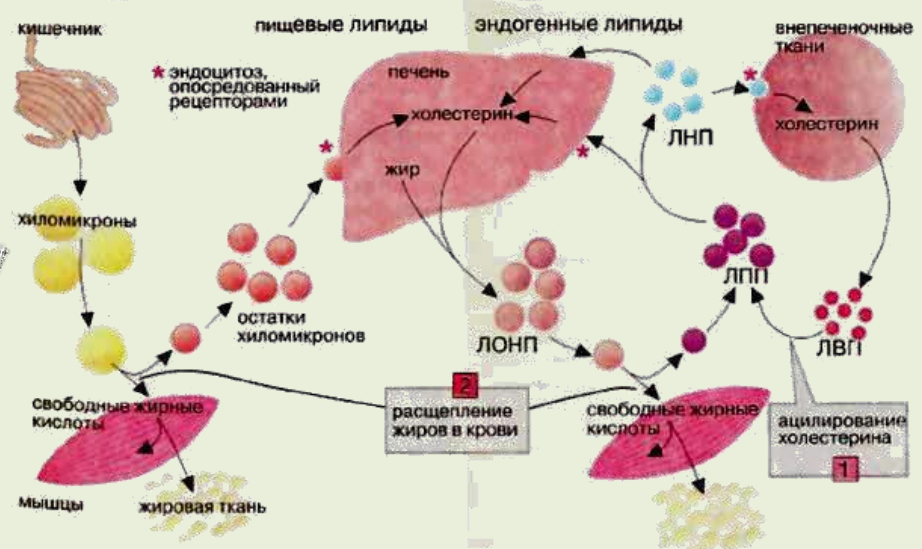


2) Ліпопротеїни дуже низької густини (ЛПДНГ, пре-β-ЛП) – містять 85% ліпідів, синтезуються в печінці та транспортують ендogenousні ліпіди



А. Состав липопротеиновых комплексов

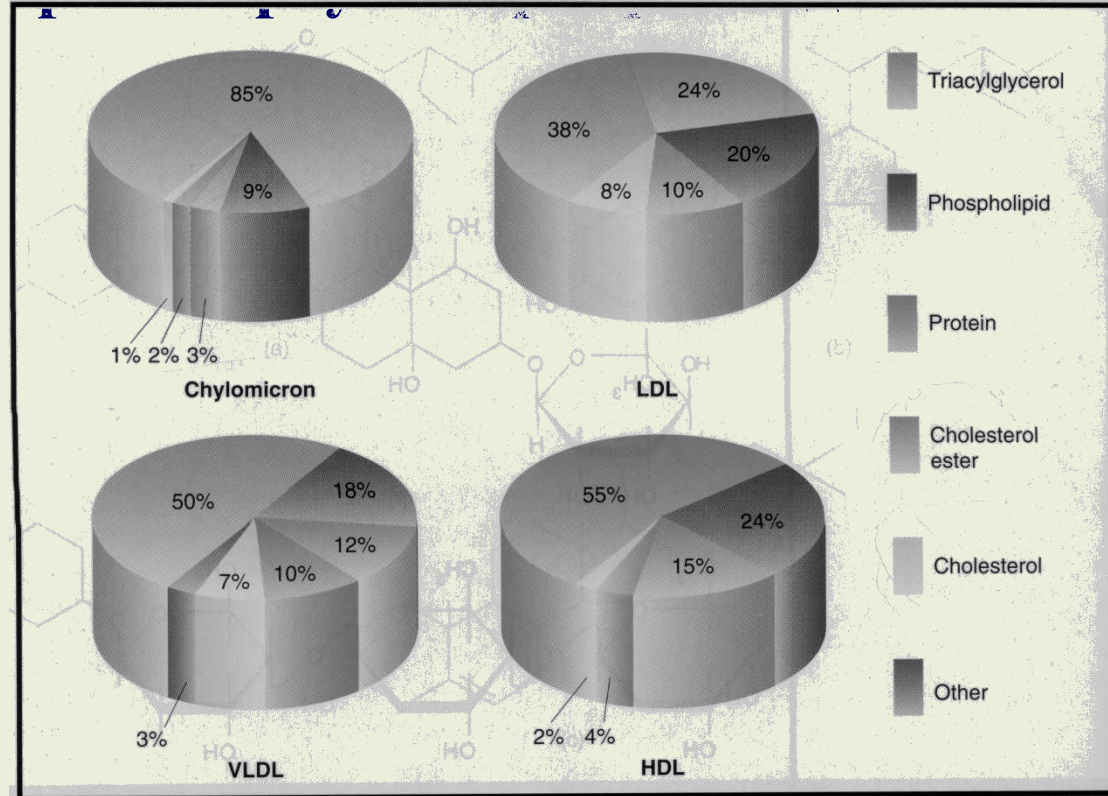
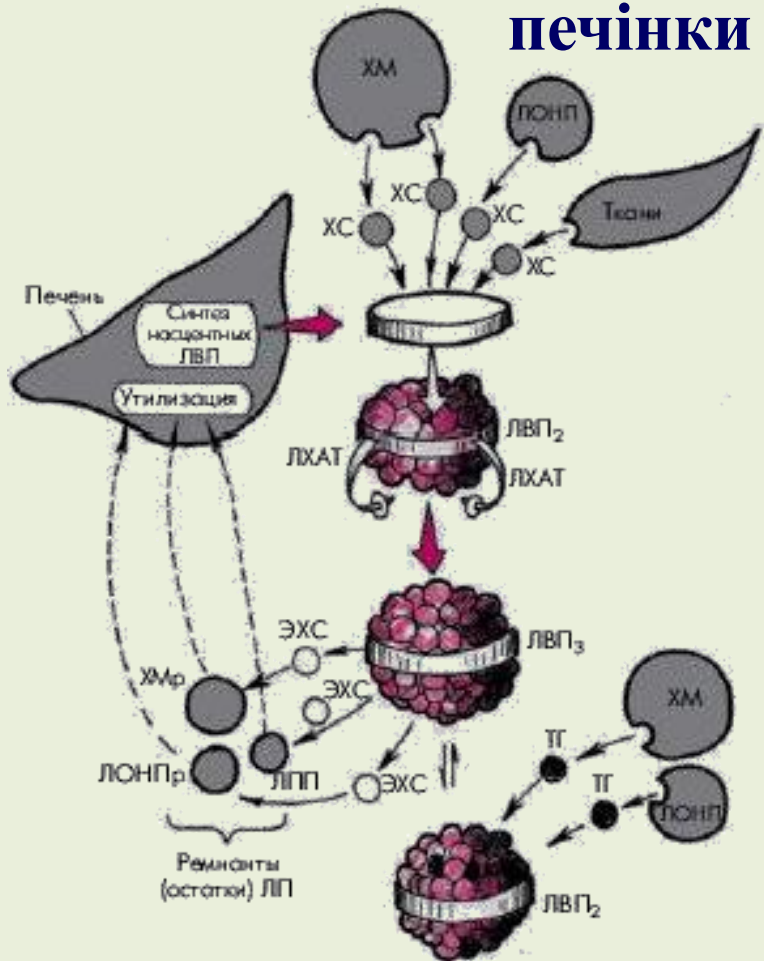
3) Ліпопротеїни низької густини (ЛПНГ, β-ЛП) – містять 75% ліпідів, утворюються в кров'яному руслі з ЛПДНГ та є формою, що рецептується клітинами



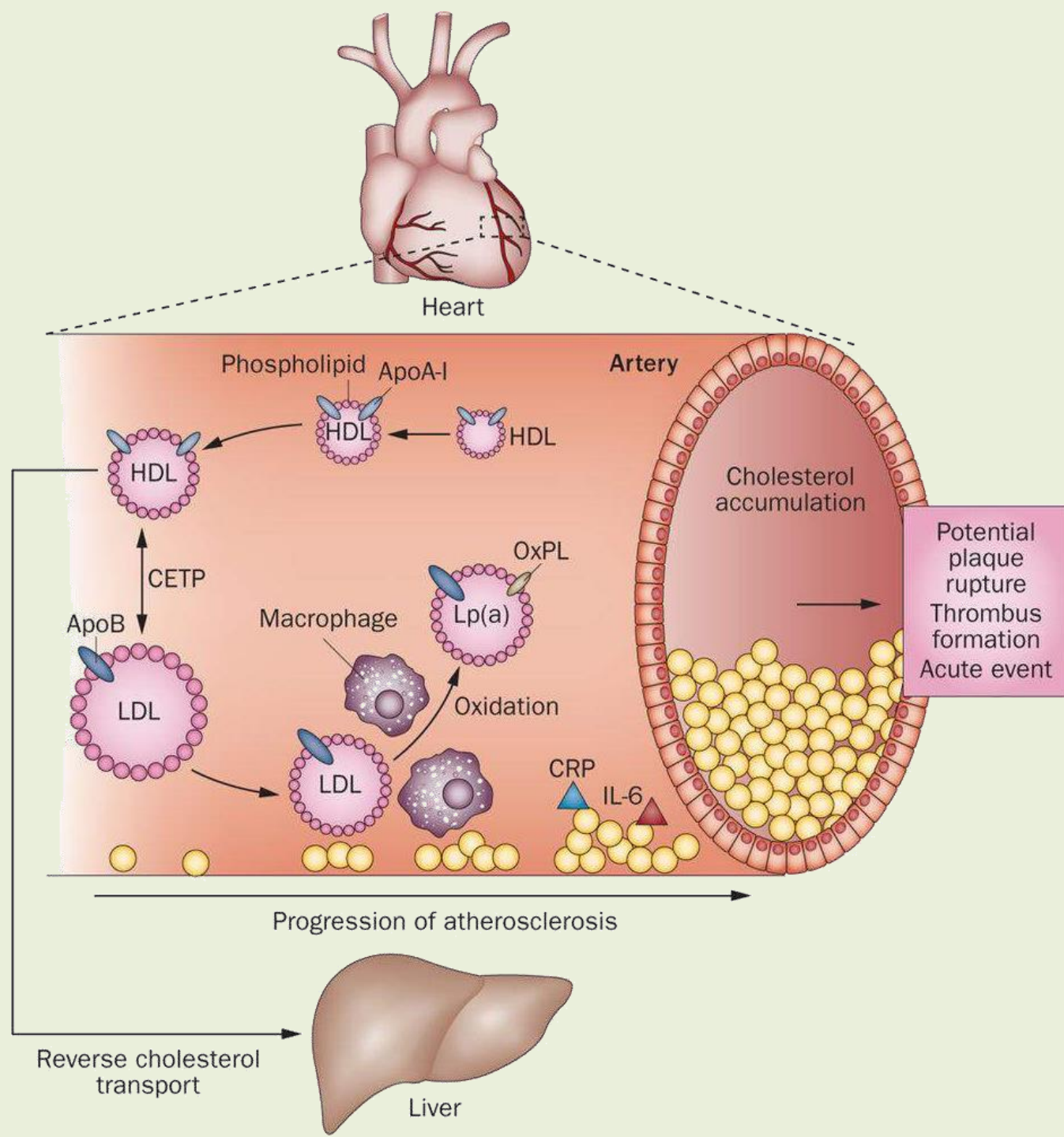
Б. Транспорт триацилглицеринов и холестерина

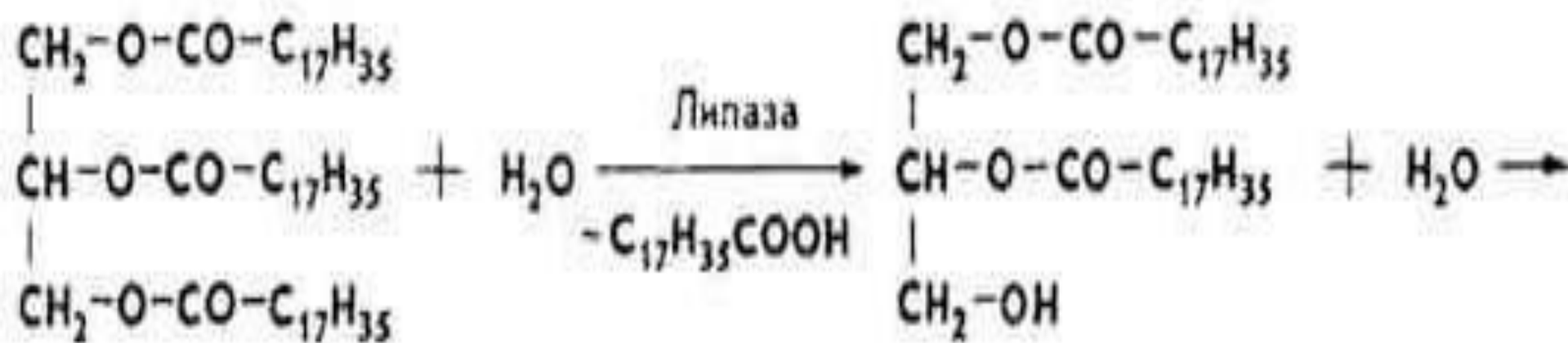
4) Ліпопротеїни високої густини (ЛПВГ, α -ЛП) – містять 50% ліпідів, синтезуються у стінці кишечника та печінки

4) Ліпопротеїни високої густини (ЛПВГ, α -ЛП) – містять 50% ліпідів, синтезуються у стінці кишечника та печінки і транспортують фосфоліпіди



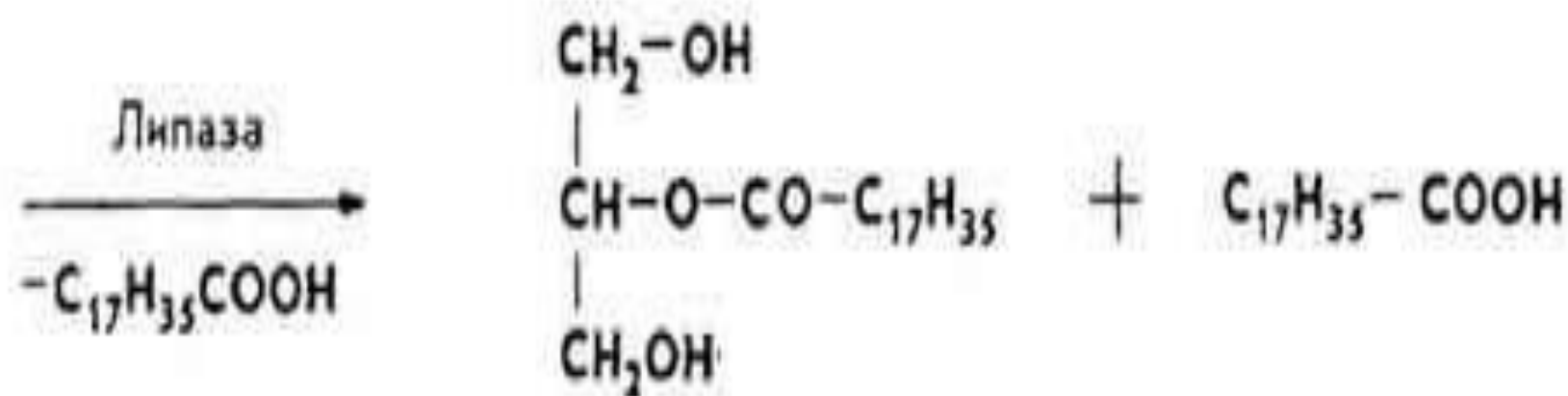
Одна з причин атеросклерозу – модифікації ліпопротеїнів (окиснення, глікозилювання, тощо)





Тристеарин

α, β -Диглицерид



β -Моноглицерид